ALKENYLPHOSPHANE
-IHRE FUNKTION ALS HEMILABILER LIGAND UND PHOSPHINIDENQUELLE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Beatrix Kottwitz
aus Rheydt

Düsseldorf 1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0041

Alkenylphosphane

- ihre Funktion als hemilabiler Ligand

und Phosphinidenquelle

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Beatrix Kottwitz

aus Rheydt

Düsseldorf 1985

Referent : Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent : Prof. Dr. G. Hägele

Tag der mündlichen Prüfung : 2. Mai 1985

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Für seine Betreuung mit wertvollen Anregungen, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie großzügige persönliche Unterstützung möchte ich ihm hiermit sehr herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
Allgemeiner Teil	
2. Alkenyl-Diethylamino-Phosphane	9
2.1. Darstellung	
2.2. Chemische Eigenschaften	13
2.3. Spektroskopische Eigenschaften	21
3. Alkenyl-Halogen-Phosphane	
3.1. Darstellung	28
3.2. 1,3-Dibrom-2,3-Dihydrobenzo[b]phosphol -das Cyclisierungsprodukt des (2-Vinylphenyl)dibromphosphans	34
3.3. Spektroskopische Eigenschaften	40
4. Alkenylphosphane als Phosphinidenquelle	45
5. Carbonylkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Alkenylphosphanen	50
5.1. Komplexe des Typs $M(CO)_5L$: Darstellung und Charakterisierung	52
5.1.1. Stabilisierung von (2-Vinylphenyl)phosphan und (2-Vinylphenyl)brom(diethylamino)phosphan über ihre Chrompentacarbonylkomplexe	58

5.2. Komplexe des Typs $M(CO)_4L$ und $M(CO)_4L_2$:
Darstellung und Charakterisierung 61
5.2.1. Komplexe des Typs $M(CO)_4L_2$ 64
5.2.2. Chelatkomplexe des Typs $M(CO)_4L$ mit
Alkenylphosphanen L 68

6. Untersuchungen zum hemilabilen Charakter von Metall-
komplexen mit Alkenylphosphanliganden 85

7. Experimenteller Teil
7.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen 92
7.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen 94
7.3 Darstellung der Aminophosphane 1 und 2 96
7.4 Darstellung der Aminophosphanderivate 3 - 7 97
7.5 Darstellung der Halogenphosphane 8, 10 und 13 100
7.6 Darstellung des Phosphans 12b und der
Cyclophosphane 14 - 16 102
7.7 Darstellung der Komplexe $M(CO)_5L$ 17 und 18 104
7.8 Darstellung der Komplexe $M(CO)_4L_2$ 19 - 22 108
7.9 Darstellung der Chelatkomplexe $M(CO)_4L$ 23 - 25 110

8. Zusammenfassung 112

9. Literatur 116

Anhang 132

1. Einleitung

Carbene und Nitrene zeichnen sich durch ihre außergewöhnlich hohe Reaktivität aus und werden meist nur als Zwischenstufen in chemischen Prozeßen postuliert. Ihre kurzlebige Existenz ist jedoch heute nicht mehr bestritten.

So bildete die Chemie der Carbene und Nitrene in den letzten dreißig Jahren einen Schwerpunkt innerhalb der organischen Chemie [1-7], hingegen ist über die Derivate des einbindigen Phosphors

R_2C $R-\bar{N}$ $R-\bar{P}$

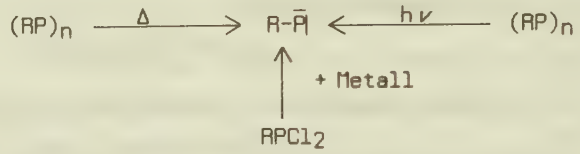
Carben Nitren Phosphiniden

- Phosphiniden oder nach IUPAC-Nomenklatur Phosphandiyl genannt- relativ wenig bekannt.

Erstmals haben Henderson, Epstein und Seichter [8] die Zwischenstufe eines Phosphinidens bei der reduktiven Dehalogenierung von Dichlorphosphanen $RPCl_2$ zu Cyclophosphanen $(RP)_n$ mittels Metallen diskutiert. Ein vergleichbarer Mechanismus kann daher ebenfalls für die von W. Kuchen et al. [9] mit Magnesium durchgeführten Reduktionen von Bromphosphanen zu Cyclophosphanen zutreffen.

Bei der Pyrolyse dieser Cyclophosphane konnte im Fall des Pentaphenylcyclopentaphosphan in der Gasphase durch Massenspektroskopie freies Phenylphosphiniden nachgewiesen werden [10-12], jedoch schlugen andere spektroskopische Nachweisverfahren wie zum Beispiel ESR-, UV- und IR-Spektroskopie fehl.

Im Unterschied hierzu finden sich zahlreiche, chemische Hinweise auf die zwischenzeitliche Bildung von Phosphinidenen in der Literatur . Zur Phosphinidenerzeugung dienten dabei folgende allgemeine Bildungsreaktionen:



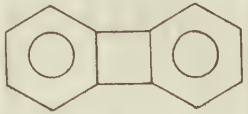
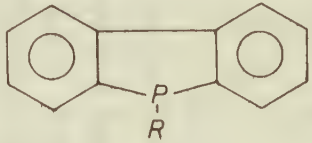
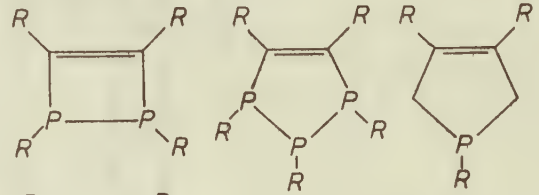
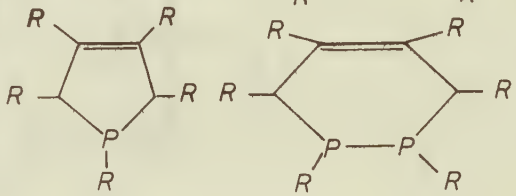
Aus den Produkten unterschiedlicher Abfangreaktionen wurde jeweils auf das intermediäre Auftreten von instabilem, hochreaktivem Phosphiniden geschlossen.

Wie Tab. 1 verdeutlicht, gehören die Insertion in die S-S-, C-C-, C-S- und As-As-Bindung sowie die Addition an 1,2-Diketone oder Mehrfachbindungssysteme, wie Alkine, Alkene und 1,3-Diene, zu den beobachteten Reaktionen.

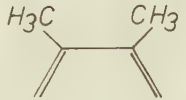
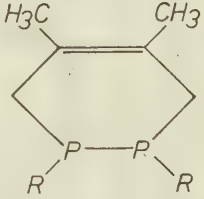
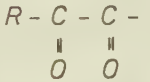
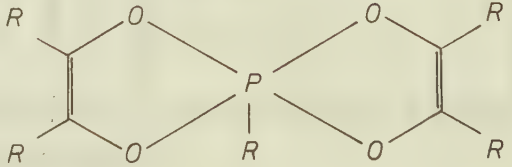
Die erstmalige Stabilisierung von Phenylphosphiniden in einem Komplex gelang G. Huttner et al. [17] bei der Thermolyse von Tris(cyclopentadienyldicarbonylmangan)-triphenylcyclotriphosphan, in dem das Phosphiniden als μ_2-Brückenligand vorliegt (Abb. 1).

In späteren Arbeiten beschrieben unter anderem H. Vahrenkamp, F. Mathey und P. Power neben μ_2- auch μ_3- und μ_4-Phosphinidenkomplexe [18-23]. Diese entstanden im Verlauf oft unübersichtlicher Reaktionen. Das intermediäre Auftreten eines lange Zeit gesuchten Komplexes $RPM(CO)_5$ mit

Tab. 1: Abfangreaktionen von Phosphiniden $R-\ddot{P}:$ mit $R = C_6H_5$

Erzeugung	Abfangreagenz	Hauptprodukte	Lit.
thermisch	$C_2H_5S-SC_2H_5$	$RP(SC_2H_5)_2$	10, 13
	$(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$	$RP(As(CH_3)_2)_2$	12, 14
	$C_2H_5-S-CH_2-CH=CH_2$	$RP(SC_2H_5)_2$, $RP(SC_2H_5)(CH_2-CH=CH_2)$	15
			16
	$R-C\equiv C-R$		15
			10

Fortsetzung von Tab. 1

Erzeugung	Abfangreagenz	Hauptprodukte	Lit.
photochemisch			10
mit Metall	$C_2H_5-S-S-C_2H_5$	$RP(SC_2H_5)_2$	13
photochemisch und mit Metall			10, 13

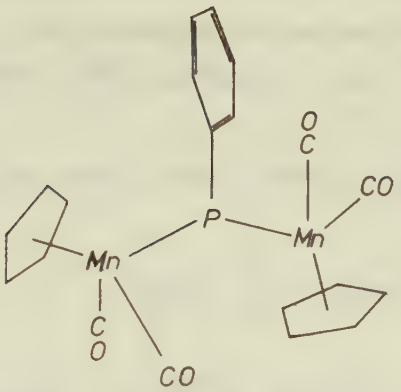


Abb. 1: Struktur von $C_6H_5P[CpMn(CO)_2]_2$

einzähnig fungierendem Phosphiniden konnte kürzlich von F. Mathey [18,24] durch eine Abfangreaktion mit 1,3-Dienen oder Alkinen nachgewiesen werden.

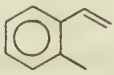
Auch bei der Synthese der erst kürzlich entdeckten Diphosphenverbindungen RP=PR [25-31] läßt der Reaktionsablauf eine Deutung über intermediäres Phosphiniden zu, da die Ausgangssubstanzen in der Regel Dichlorphosphane sind, die mittels Metallen oder Carbonylkomplexen reduziert werden.

Während bisher zum Nachweis der Phosphinidene vorzugsweise intermolekulare Abfangreaktionen mit Carbonylkomplexen oder mit im Überschuss vorliegenden organischen Agenzien dienten, wurden entsprechende intramolekulare Umsetzungen, Reaktionen also, bei denen die Phosphinidenquelle selbst als Abfangreagens dienen könnte, noch nicht beschrieben.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, entsprechende Untersuchungen an Verbindungen durchzuführen, die in Analogie zur Carbenchemie für solche intramolekularen Abfangreaktionen geeignet erscheinen.

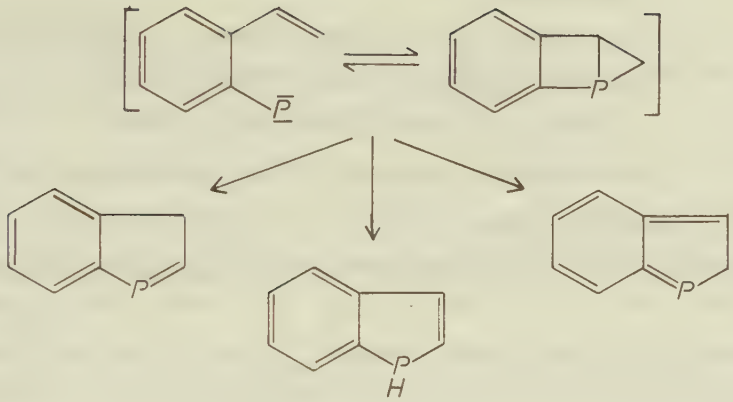
Die Wahl fiel hierbei auf Alkenyl-substituierte Halogenphosphane des Typs

$$RPX_2 \quad und \quad R_2PX$$

$R = -CH{=}CH_2,\ -CH_2CH{=}CH_2,$  ,

$X = Cl, Br$

, bei denen eine intramolekulare Addition des "Phosphinidensphosphors" an die Doppelbindung aus sterischen Gründen am ehesten möglich sein sollte und die somit potentielle Ausgangsverbindungen für Phosphorheterocyclen wären. Die intermediäre Phosphinidenbildung sollte hierbei durch Dehalogenierung z.B. mit Metallen erzielt werden. Die formale Übertragung von intramolekularen Carben- bzw. Nitrenabfangreaktionen auf das Elementhomologe Phosphiniden ergäbe Heterocyclen der folgenden Struktur, die bis heute noch nicht beschrieben wurden und daher von großem Interesse sind.



Inwieweit es moglich ist, mit Hilfe der auftretenden Produkte und ihrer Ausbeuten zu beurteilen, ob wirklich eine Phosphinidenreaktion vorliegt oder ob der Reaktionsmechanismus über verwandte Zwischenstufen wie Phosphheniumionen $[R_2P:]^+$ bzw. den Carbenoiden entsprechende "Phosphinoide" [RP-MX] (MX=Metallhalogenid) abläuft, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Darüber hinaus sind die alkenylsubstituierten Halogenphosphane insofern auch noch als Komplexbildner von Interesse, als sie jeweils zwei Donator- und zwei π-Acceptorfunktionen besitzen. Da es sich bei ihnen um "weiche" Lewisbasen handelt, mußten sie bevorzugt mit "weichen" Lewissäuren Komplexe bilden , z.B. mit den Metall(0)-Zentren in $M(CO)_6$ (M= Cr, Mo, W).

Hier könnte man daher von den Alkenylphosphanen verschiedenartige Ligandfunktionen erwarten und zwar

1. eine einzähnige über den Phosphor oder die olefinische Doppelbindung
2. eine zweizähnige über beide Donatoren und damit entweder
   a)als Chelatbildner, vermutlich bevorzugt unter cis-Substituion im $M(CO)_6$-Oktaeder, oder aber
   b)als Brückenligand unter Bildung mehrkerniger Komplexe.

Für Liganden, die unterschiedliche Donorfunktionen nebeneinander enthalten, insbesondere einen harten neben einem weichen Donor, ist von Th.B. Rauchfuss und J.C. Jeffrey [32-34] 1977 der Begriff hemilabil geprägt worden. Sie beschreiben das Phänomen, daß in solchen Fällen bei manchen Reaktionen die eine Donorgruppe "fest" am Metallzentrum gebunden bleibt, während die andere Bindung sich "leicht" löst. Diesen Effekt zur Beeinflussung des Reaktionsverlaufes zu nutzen, ist ein wichtiges Ziel der heutigen Forschung auf dem Gebiet der homogenen Katalyse [35] (vgl. Kap. 6).

Die von uns benötigten Alkenylhalogenphoshane und ihre Komplexe sind bis auf wenige Ausnahmen in der Literatur noch nicht beschrieben. Über ihre Synthese, ihr Verhalten bei Versuchen zum intramolekularen Phosphinidenabfang sowie ihr Komplexbildungsvermögen als potentiell hemilabiler Ligand wird nunmehr berichtet.

2. Alkenyl-Diethylamino-Phosphane

2.1. Darstellung

Wie in der Einleitung ausgeführt, werden zur Untersuchung der dort aufgeworfenen Fragen Alkenylhalogenphosphane des Typs

RPX_2 und R_2PX X= Cl oder Br

benötigt, von denen jedoch nur die Vinyldihalogenphosphane und Divinylhalogenphosphane [36-40] sowie Allyldichlorphosphan [41] bekannt sind.

Alle diese Verbindungen werden als extrem instabil beschrieben, die sich leicht zu festen polymeren Produkten und PX_3 zersetzen[42].

Da es K. Koch und W. Kuchen [43, 44] gelang, das hochreaktive, sich explosionsartig zersetzende Acetylenbis(dichlorphosphan) über die Stufe des entsprechenden Diethylaminophosphan in zufriedenstellenden Ausbeuten zu erhalten, wurde versucht, dieses offenbar schonende Verfahren auch bei der Darstellung der Alkenylhalogenphosphane anzuwenden. Hierzu wurden gemäß

$$Cl_nP(NEt_2)_{3-n} \xrightarrow[-MgXCl]{RMgX} \qquad \text{Gl. 1}$$

$$R_nP(NEt_2)_{3-n} \xrightarrow[-NEt_2H_2X]{HX} R_nPX_{3-n}$$

Aminochlorphosphane mit metallorganischen Verbindungen, z.B. Grignardreagenzien oder Lithiumorganylen, in einem ersten Schritt zu Organoaminophosphanen umgesetzt, die dann mit

Halogenwasserstoff in die entsprechenden Organohalogenphosphane übergeführt wurden.

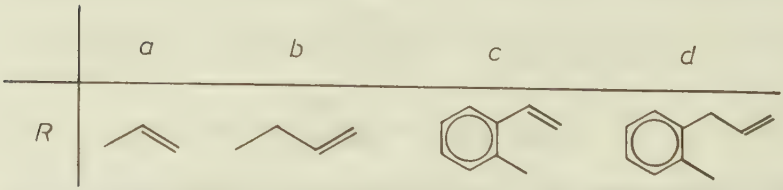
Der erste Schritt dieser Synthesefolge, der zu Organylaminophosphanen führt, wurde bereits 1958 von A.B. Burg und R.J. Slota [45] beschrieben und später von L. Maier [46] sowie K. Issleib [47, 48] und R.B. King [49] angewendet, wobei die beiden letzteren aus Diethylaminodichlorphosphan und Vinylmagnesiumchlorid das Diethylaminodivinylphosphan herstellten.

Die Überführung der Amino- in die entsprechenden Halogenphosphane kann durch Spaltung der P-N-Bindung mittels Halogenwasserstoff unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erfolgen [45]. Bemerkenswerterweise läßt sich auch die Aminogruppe komplexgebundener Aminophosphane mit Halogenwasserstoff austauschen [50, 51].

Zur Darstellung der Aminophosphane

$RP(NEt_2)_2$ und R_2PNEt_2

1 2



wurden in dieser Arbeit Grignardverbindungen in THF oder Ether mit $Cl_nP(NEt_2)_{3-n}$ bei ca. -25°C gemäß Gl. 2 umgesetzt.

$$n\ RMgX + Cl_nP(NEt_2)_{3-n} \xrightarrow[-MgClX]{} R_nP(NEt_2)_{3-n} \qquad Gl.2$$

Als Nebenprodukt bei diesem Verfahren entsteht stets $(Et_2N)_3P$, das sich jedoch zumeist durch Destillation bequem abtrennen läßt. Die Bildung von $(Et_2N)_3P$ ist auf das stark temperaturabhängige Gleichgewicht in Gl.3 zurückzuführen,

$$>PNEt_2 + ClP(NEt_2)_2 \rightleftharpoons >PCl + (Et_2N)_3P \qquad Gl.3$$

das mit zunehmender Temperatur und fortschreitender Reaktionsdauer zugunsten des Trisaminophosphans verschoben wird [52].

Nur bei der Darstellung der Verbindung 1a bereitete dessen Abtrennung Schwierigkeiten, so daß das auf diese Weise erhaltene 1a immer mit $(Et_2N)_3P$ verunreinigt war.

Während die Bildung des $(Et_2N)_3P$ als Nebenprodukt ausschließlich im ersten Reaktionsschritt auftritt, beobachtet man beim Aufarbeiten, vor allem beim Konzentrieren der verdünnten Lösungen und beim Destillieren, Polymerisationsreaktionen, da eine starke Viskositätserhöhung der Produkte erfolgt und glasartige Stoffe als Rückstand verbleiben.

Als Folge solcher Nebenreaktionen gelang es nicht, die Verbindungen* Sty_2PNEt_2 2c und $(2\text{-AllPH})_2PNEt_2$ 2d herzustellen. Bei ihrer Aufarbeitung resultierten nämlich stets nur polymere Rückstände. In den primär entstandenen verdünnten Reaktionslö-

*Folgende Abkürzungen werden eingeführt: Vinyl=Vi; Allyl=All; 2-Vinylphenyl=Sty; 2-Allylphenyl=2-AllPh (siehe Anhang).

sungen ließen sich jedoch 2c und 2d kernresonanzspektroskopisch nachweisen.

Hingegen sind auf diese Weise alle anderen Verbindungen 1 und 2 sehr leicht und in guten Ausbeuten zugänglich. Es sind luftempfindliche, unangenehm riechende, etwas zähe Flüssigkeiten, die sich unter Argon längere Zeit unzersetzt aufbewahren lassen.

Mit H_2O und ROH reagieren sie unter Hydrolyse bzw. Alkoholyse, mit CCl_4 und in abgeschwächter Form mit $CHCl_3$ sogar explosionsartig unter Zersetzung.

Tab. 2: Einige Eigenschaften der Aminophosphane $RP(NEt_2)_2$ 1 und R_2PNEt_2 2

	R	Siedepunkt	Ausbeute	∂P[ppm]*	Lit.
1b	All	47°C / 0,1 Torr	62%	85,9	
1c	Sty	81-82°C / 0,05 Torr	66%	93,5	
1d	2-AllPh	81-82°C / 0,01 Torr	61%	92,2	
2a	Vi	34°C / 3 Torr	50%	52,5	48
2b	All	44°C / 0,1 Torr	50%	52,7	

*pur gemessen

Auf Grund ihrer Reaktivität, bedingt durch die olefinische Gruppe und die P-N-Bindung, stellen sie ideale Ausgangsmaterialen für verschiedenste Umsetzungen dar. Im folgenden sollen daher exemplarisch einige charakteristische chemische Eigenschaften behandelt werden.

2.2. Chemische Eigenschaften

In den Aminophosphanen 1 und 2 findet man in enger räumlicher Nachbarschaft zwei Zentren relativ hoher Elektronendichte, die P-N- und die C=C-Gruppe. Diese sollten daher insbesondere mit elektrophilen Reagenzien reagieren.

In der P-N-Gruppe ist durch die Anhäufung freier Elektronenpaare eine hohe Elektronendichte lokalisiert, ein Umstand, der auf Reaktionsabläufe und die Struktur des Moleküls nicht ohne Einfluß ist. Durch einen mesomeren Effekt der Diethylaminogruppe gemäß

wird die Basizität des Phosphoratoms erhöht. Dieser Effekt erklärt die gehinderte Drehbarkeit der P-N-Bindung, so daß einige Autoren schon von einer partiellen P-N-Doppelbindung sprechen [45, 53, 54]. Somit sollten elektrophile Reagenzien wie z.B. Schwefel, Sauerstoff oder Boran bevorzugt am Phosphor angreifen.

Andererseits unterliegt die P-N-Bindung in Aminophoshanen vielfältigen Spaltungsreaktionen [55-58], die mit Vorteil in der präparativen Chemie genutzt werden [58-64]. So zeichnen sich Aminophosphane durch eine hohe chemische Reaktivität vor allem gegenüber HCl, HBr, Halogenalkanen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren aus.

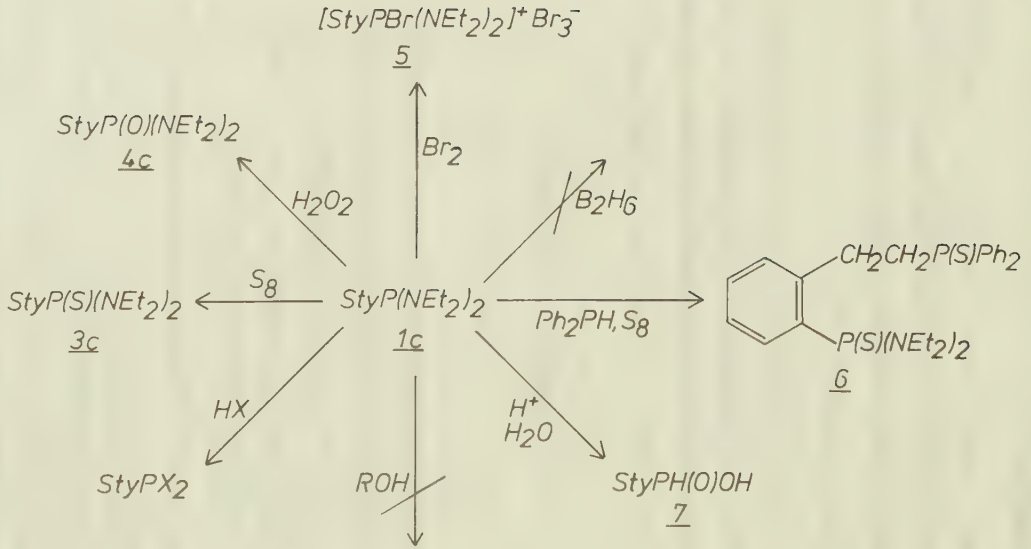


Abb.2: Einige Umsetzungen von $StyP(NEt_2)_2$ 1c

Neben der P-N-Gruppe ist auch die C=C-Doppelbindung in den Alkenylaminophosphanen 1 und 2 ein Zentrum relativ hoher negativer Ladungsdichte. Diese wird daher ebenfalls leicht von elektrophilen Reagenzien angegriffen. Solche Additionsreaktionen an C-C-Mehrfachbindungen sind in ihrer ganzen Vielfalt wichtige Syntheseverfahren innerhalb der organischen Chemie und somit von genereller präparativer Bedeutung [65-68].
Die Natur des angreifenden Reagens sowie die Reaktionsbedingungen bestimmen dabei, ob die Addition ionisch oder radikalisch abläuft. Demzufolge sind sowohl Markovnikov- als auch anti-Markovnikov-Produkte zu erwarten.

Im Falle der hier beschriebenen Alkenylaminophosphane 1 und 2 sollte daher bei der Reaktion mit Elektrophilen eine Konkurrenz zwischen P-N-Gruppe und C=C-Doppelbindung zu erwarten sein. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden einige charakteristische Reaktionen wie z.B. Reaktion von Brom , Halogenwasserstoff, P-H- und B-H-Verbindungen hauptsächlich mit $StyP(NEt_2)_2$ 1c durchgeführt. Diese wurden dann teilweise auch auf $AllP(NEt_2)_2$ 1b und $(2\text{-}AllPH)P(NEt_2)_2$ 1d übertragen.

Abb.2 gibt eine Übersicht über die mit 1c durchgeführten Reaktionen. Diese, sowie die analog mit 1b und 1d durchgeführten Umsetzungen, werden im folgenden näher erörtert.

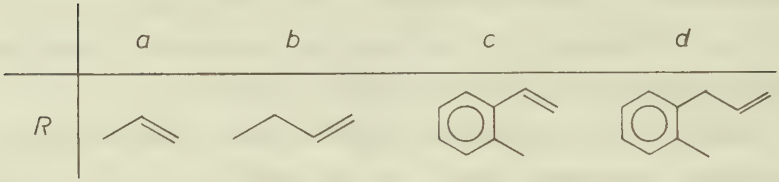
a) Addition von Schwefel und Sauerstoff

Die Umsetzung mit elementarem Schwefel in Toluol führt bei allen drei Verbindungen zu den Phosphansulfiden 3b-d. 3b läßt sich durch Destillation im Vak. in Form eines hellgelben Öles isolieren, 3c

und 3d werden bei Kristallisation aus Ligroin [30-50°C] in farblosen Kristallen erhalten.

$RP(S)(NEt_2)_2$ und $RP(O)(NEt_2)_2$

3 4



Die Darstellung der Phosphanoxide 4b-d gelingt am besten durch Oxidation mittels H_2O_2. Es sind farblose Flüssigkeiten, von denen nur 4b destillierbar ist.

Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren zeigen erwartungsgemäß ein Singulett zwischen 73-79 ppm für die Sulfide und zwischen 28-32 ppm für die Oxide.

Die ^1H-NMR-Spektren von 3 und 4 sind im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindungen, nämlich der Aminophosphane, verändert. So werden in 3b bzw. 4b die Methylenprotonen der Allylgruppe infolge einer Tieffeldverschiebung durch die $N-CH_2$-Protonen überlagert.

In den IR-Spektren findet sich in allen Fällen die P=X-Valenzschwingung bei folgenden Wellenzahlen (cm^{-1}): 1185 für P=O [69] sowie 760 und 690 für P=S [70].

b) Umsetzung mit Brom

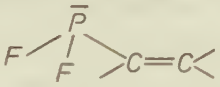
Die Umsetzung von $StyP(NEt_2)_2$ 1c mit Brom in n-Pentan oder Benzol führt nicht zur Addition des Halogens an die Doppelbindung, sondern zur Phosphoniumverbindung

$[\ StyP(NEt_2)_2Br]^+\ [Br\text{-}Br\text{-}Br]^-$

5 .

Bei der Bildung entsteht vermutlich zunächst das Phosphoran $StyP(NEt_2)_2Br_2$, das jedoch offenbar schneller mit Br_2 weiterreagiert als noch nicht umgesetztes Ausgangsverbindung 1c, so daß dieses Zwischenprodukt nicht abgefangen werden konnte. Eine Bromaddition an die olefinische Doppelbindung fand selbst dann nicht statt, als Brom im Überschuß (1:3) eingesetzt wurde. Die Struktur dieser Verbindung ergab sich aus der Analyse, insbesondere aus dem Verhältnis Br_{gesamt}:Br(0) sowie aus dem Ergebnis von Leitfähigkeitsmessungen in CH_2Cl_2, in dem sich 5 als 1:1-Elektrolyt [71] erwies.

Daß die Bromaddition in $StyP(NEt_2)_2$ 1c am Phosphor erfolgt, kann auf eine Desaktivierung der Vinylgruppe infolge Wechselwirkung ihrer π-Elektronen mit der P-N-Gruppe über das π-System des Aromaten hinweg zurückgeführt werden. Im Falle des $CH_2{=}CHPF_2$ wurde ein ähnliches System als Folge der in-plane-Anordnung der π-Elektronenwolke mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors auf Grund spektroskopischer Befunde postuliert [72].



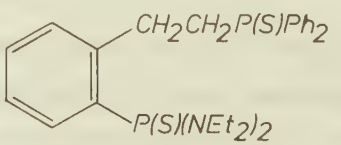
Auch im Falle von Vi_2PNEt_2 2a bzw. $(C_6H_5)_2PCH{=}CH_2$ bleiben die olefinischen Doppelbindungen inert. Mit Brom entstehen zunächst Dibromphosphorane und dann von den Autoren nicht näher charakterisierte "Polyhalogenverbindungen" [48, 73].

c) Umsetzung mit BH_3

Das zu Sauerstoff isoelektronische BH_3 reagierte mit $StyP(NEt_2)_2$ 1c nicht, gleichgültig ob "in situ" erzeugtes Diboran oder Borantrimethylaminaddukt BH_3NMe_3 eingesetzt wurde. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen [67,74] fand aber weder eine Addition am Phosphor oder Stickstoff noch eine Hydroborierung der Doppelbindung statt. Drastischere Bedingungen wie z.B. Erhöhung der Temperatur bei der Reaktion mit BH_3NMe_3 bewirkten eine Zersetzung des Aminophosphans.

d) Reaktion mit Diphenylphosphan

Eine äquimolare Menge Diphenylphosphan addiert sich bereits bei Zimmertemperatur glatt an die Doppelbindung des $StyP(NEt_2)_2$ 1c. Hierbei entsteht dem NMR-spektroskopischen Befund zufolge (komplexes Multiplett von 4 Methylenprotonen bei 3,4 ppm; kein zusätzliches Signal für Methylprotonen) ausschließlich das anti-Markovnikov-Produkt. Dieser Reaktion liegt offensichtlich ein Radikalmechanismus [75,76] zugrunde, der auch ohne Anwesenheit eines üblichen Radikalkettenstarters wie α,α'-Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) vonstatten geht. Das entstandene farblose, viskose Öl wird zur Charakterisierung mit Schwefel in das Diphosphandisulfid 6 überführt.



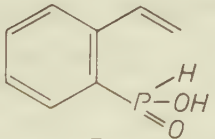
6

6 bildet farblose, luftstabile Kristalle, die weder im IR- noch im ^{1}H-NMR-Spektrum die für die Vinyl- und die P-H-Gruppe typischen Absorptionen zeigen.

Führt man die entsprechende Reaktion mit (2-AllPh)P(NEt_2)$_2$ 1d durch, so entsteht im ersten Schritt laut NMR-spektroskopischen Befunden das analoge Additionsprodukt an die Doppelbindung. Beim Versuch, diese Verbindung zu isolieren, wird jedoch eine Folgereaktion beobachtet, die zu einem Produkt führt, dessen Struktur bis jetzt nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

e) Hydrolyse und Alkoholyse

Setzt man StyP(NEt_2)$_2$ 1c mit Wasser unter Säurekatalyse um, so entsteht die (2-Vinylphenyl)phosphonigsäure 7 in farblosen Kristallen.



7

Das Dublett im ^{31}P-NMR-Spektrum von 7 liegt bei ∂p=23,3 ppm und zeigt eine für die RP(H)O(OH)-Gruppe charakteristische P-H-Kopplung von 569,7 Hz. Im IR-Spektrum von 7 erscheint die P-H-Absorption bei 2390 cm^{-1}.

Da sich P-N-Bindungen durch Alkohole spalten lassen, sollte deren Umsetzung mit 1c zu Phosphonigsäureestern führen. Vermißt man allerdings ein Gemisch aus 1c und überschüssigem Alkohol nach 3h

Stehen bei Raumtemperatur, so weist das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum nur das Singulett des Aminophosphans auf. Beim Erhitzen tritt zwar eine Reaktion ein, die jedoch zu einem Produktgemisch führt, dessen Auftrennung nicht gelang. Spektroskopischen Daten zufolge handelt es sich hierbei wahrscheinlich um ein Gemisch aus nicht umgesetztem Aminophosphan, den Estern $StyP(NEt_2)(OR)$ und $StyP(OR)_2$ sowie einem Umlagerungsprodukt $StyP(O)R(NEt_2)$, das aus dem Monoester über eine Arbuzov-Umlagerung resultierte. Bei der Zuordnung der ^{31}P-Resonanzen zu den verschiedenen Komponenten wurden Literaturdaten der entsprechenden Umsetzung von $PhP(NEt_2)_2$ und Alkohol herangezogen[77].

Über eine wichtige präparative Umsetzung der Aminophosphane, nämlich die Spaltung der P-N-Bindung durch Halogenwasserstoff, wird im Kapitel 3 ausführlich eingegangen.

2.3. Spektroskopische Eigenschaften der Aminophosphane 1 und 2

1. IR-Spektren

Da die IR-Spektren sehr bandenreich sind, soll die Beschreibung nur auf die charakteristische Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen von 1 und 2 beschränkt werden.

Die Absorptionen sind für die $PNEt_2$- und $P(NEt_2)_2$-Gruppe praktisch identisch. Die bei 1295, 1190, 1100 und 1055 cm^{-1} liegenden Banden gehören Schwingungen an, die auf das NC_2-Gerüst beschränkt sind [78-81]; die Absorptionen bei 1010, 915 und 790 cm^{-1} sind auf die P-N-Bindung zurückzuführen [78, 79]. Die Absorptionen der Methyl- und Methylengruppen erscheinen lagekonstant im Bereich der Valenzschwingungen (2980-2860 cm^{-1}) und der Deformationsschwingungen (1465-1345 cm^{-1}) [81, 82].

Die Valenzschwingungsbanden der olefinischen Gruppe liegen sowohl für die vinylischen als auch allylischen Verbindungen zwischen 3080-3050 cm^{-1} und 1645-1610 cm^{-1}.

2. Massenspektren

In den EI-Massenspektren treten die Molekülionen in einer Intensität von 2-45% auf, Basispeak ist somit stets ein Fragment niederer Massenzahl.

Die Aminophosphane 1 und 2 zeigen in weiten Bereichen ein einheitliches Zerfallsmuster, das im wesentlichen auf die Abspaltung stickstoffhaltiger Bruchstücke zurückgeht. Fragmente wie $P(NEt_2)_2$ (m/e=175), $PHNEt_2$ (104), $PNEt_2$ (103), $HNEt_2$ (73) und NEt_2 (72) finden sich in allen Spektren. Daneben treten mit geringerer Intensität Fragmente auf, denen man von der Massenzahl

her RPH bzw. RP zuordnen kann. Für die allylischen Verbindungen ist die Abspaltung eines Allylradikals, erkennbar an der Massendifferenz Δ=41, charakteristisch.

Tab. 3: Basispeaks der Aminophosphane 1 und 2 im EI-MS-Spektrum und ihre Zuordnung

	R	Basispeak m/e	Zuordnung
1b	All	72	NEt_2 bzw. C_3H_5P
1c	Sty	104	$PHNEt_2$
1d	2-AllPh	72	NEt_2
2b	All	144	$C_3H_5PNEt_2$

3. NMR-Spektren

In den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren findet man für die Aminophosphane 1 und 2 erwartungsgemäß ein Singulett. In Tab. 4 sind die ermittelten ∂p-Werte angegeben, zusätzlich auch die Daten der nur in Lösung spektroskopisch identifizierten Verbindungen 1a, 2c und 2d.

Tab. 4: ∂p-Werte von $RP(NEt_2)_2$ 1 und R_2PNEt_2 2
(*: nur in Lösung charakterisiert, da sehr zersetzlich)
Zum Vergleich sind die Werte der entsprechenden Phenylverbindungen mitaufgeführt (Literaturdaten [83])

	R	1	2
a	Vi	85,5*	52,5
b	All	85,9	52,7
c	Sty	93,5	47,5*
d	2-AllPh	92,2	48,3*
	Ph	95,6	60,8

Bei fast allen Verbindungen liegen die ∂p-Werte im für Aminophosphane erwarteten Bereich [77]. Bei 2c und 2d ist jedoch eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung gegenüber $(C_6H_5)_2PNEt_2$ erkennbar, die vielleicht auf den Einfluß der ortho-ständigen Alkenylgruppe zurückzuführen ist.

Dieses Phänomen, von S.O. Grim [84] als "gamma"- oder "ortho-Effekt" bezeichnet, beruht auf der räumlichen Nähe einer oder mehrerer ortho-Gruppen zum freien Elektronenpaar des Phosphors [85]. Untersuchungen zeigen, daß dieser Effekt bei

Quaternisierung des Phosphors verlorengeht [86] und auch dann, wenn sich der oder die Substituenten statt in ortho- in para- oder meta-Stellung zum Phosphor befinden [84, 87].
Ob für diesen Effekt neben sterischen Gründen auch elektronische entscheidend sind, kann bis jetzt nicht eindeutig beantwortet werden, da die Größe des Effektes von Substituent zu Substituent schwankt.

Wesentlich komplexer erweisen sich hingegen die Protonenresonanzspektren der Aminophosphane, von denen hier als typisches Beispiel das Spektrum des Divinyldiethylamino-phosphans 2a vorgestellt wird.

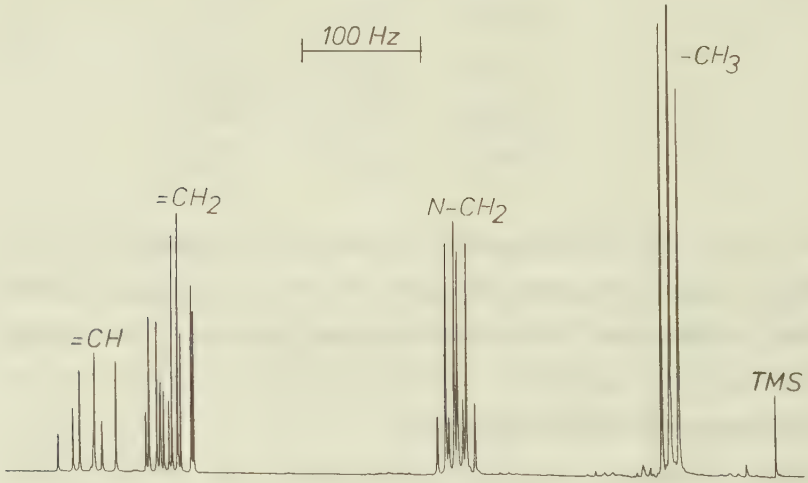
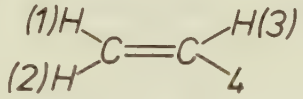


Abb. 3: ^{1}H-NMR-Spektrum von Vi_2PNEt_2 2a (90 MHz)

Vor allem der olefinische Bereich in den Protonenspektren dieser Verbindungen ist im Zusammenhang mit der in der Einleitung aufgezeigten Problemstellung dieser Arbeit von Interesse: Bei einer koordinativen Betätigung der C=C-Bindung unter Komplexbildung wären hier nämlich die markantesten Veränderungen zu erwarten. Gleiches gilt bei eventuellen intramolekularen Phosphinidenabfangreaktionen. Daher wurden im folgenden die ^{1}H-NMR-Spektren nur für die olefinischen Protonen präzise vermessen und analysiert.

In dem für die Vinylprotonen



in den Verbindungen 1c und 2a charakteristischem ABM-Spinsystem werden drei H-H-Kopplungskonstanten beobachtet, nämlich die geminale $^2J_{12}$ sowie die vicinalen $^3J_{13}$ (cis) und $^3J_{23}$ (trans). Im Falle der direkten Phosphorsubstitution in Position 4 werden die Spektren durch drei zusätzliche P-H-Kopplungen ($^2J_{34}$, $^3J_{24}$ und $^3J_{14}$) wesentlich komplexer (siehe 2a in Abb. 3).

In der 2-Vinylphenyl-substituierten Verbindung 1c werden Kopplungen zwischen dem Phosphoratom und Proton 2 und 3 beobachtet. Während es sich bei der Kopplung zu 3 um eine $^4J_{PH}$-Kopplung, also bereits um eine long-range-Kopplung über vier Bindungen handelt, kann für die Kopplung zum Proton 2 mit 0,73 Hz nicht entschieden werden, ob es sich hierbei um eine sehr schwache

long-range- oder eventuell um eine through-space-Kopplung handelt.

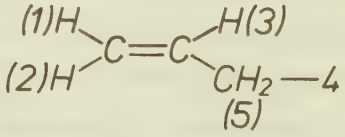
Tab. 5: ∂_H [ppm] und J_{HH}-Werte [Hz] der Vinylprotonen in $StyP(NEt_2)_2$ 1c und Vi_2PNEt_2 2a (10% in C_6D_6)

	H(1)	H(2)	H(3)	J_{12}	J_{13}	J_{23}
1c	5,11	5,53	7,36	1,59	10,86	17,33
2a	5,58	5,54	6,35	2,44	12,43	17,98

Tab. 6: J_{PH}-Werte [Hz] im Bereich der Vinylprotonen bei $StyP(NEt_2)_2$ 1c und Vi_2PNEt_2 2a (10% in C_6D_6)

	J_{14}	J_{24}	J_{34}
1c		0,73	2,81
2a	25,82	10,31	18,13

Bei den allylischen Verbindungen



beobachtet man zusätzlich zu den im Vinylteil auftretenden geminalen und vicinalen Kopplungen auch die Kopplungskonstanten $^4J_{15}$, $^4J_{25}$ und $^3J_{35}$. In Falle der 2-Allylphenyl-substituierten Verbindung 1d tritt noch eine long-range-Kopplung zwischen dem Proton 5 und dem Phosphoratom auf. Bei der Substitution in Position 4 durch eine $PNEt_2$-Gruppe findet man Phosphorkopplungen zu allen allylischen Protonen. (siehe Tab. 7 und 8)

Tab.7: ∂_P [ppm] und J_{HH}-Werte [Hz] der Allylprotonen bei $AllP(NEt_2)_2$ 1b, $(2\text{-}AllPh)P(NEt_2)_2$ 1d und All_2PNEt_2 2b (10% in C_6D_6)

	H(1)	H(2)	H(3)	H(5)	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{15}	J_{25}	J_{35}
1b	5,05	5,10	5,86	2,47	2,30	8,66	16,49	1,22	1,22	7,32
1d	4,82	4,87	5,82	3,47	2,19	9,76	16,97	1,22	1,22	6,83
2b	5,05	5,10	5,87	2,27	2,30	9,58	15,51	1,22	1,22	7,32

Tab.8: J_{PH}-Werte [Hz] der Allylprotonen von 1b, 1d und 2b (10% in C_6D_6)

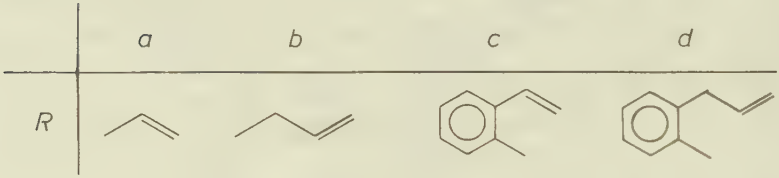
	J_{14}	J_{24}	J_{34}	J_{54}
1b	4,30	4,30	5,62	3,17
1d				1,22
2b	4,20	4,20	5,13	13,43

3. Alkenyl-Halogen-Phosphane

3.1. Darstellung

Zur Synthese der Alkenyl-Halogen-Phosphane

	RPX_2	und	R_2PX
mit X=Cl	8		9
X=Br	10		11



boten sich folgende Möglichkeiten an:

1. Umsetzung von Metallalkenylen mit PX_3

Nach diesem Verfahren synthetisierten B. Bartocha et al. [36-39] die Vinyldihalogen- und Divinylhalogenphosphane aus Divinylquecksilber bzw. Tetravinylblei und PX_3.

$$\begin{matrix}(CH_2{=}CH)_2Hg \\ \\ (CH_2{=}CH)_4Pb\end{matrix} \quad + PX_3 \longrightarrow \begin{matrix}CH_2{=}CHPX_2 \\ \\ (CH_2{=}CH)_2PX\end{matrix} \qquad \text{Gl. 4}$$

Bei unserem Versuch, (2-Vinylphenyl)magnesiumchlorid unter gezielten Reaktionsbedingungen (molares Verhältnis der Reaktionspartner, Temperatur -78°C) selektiv mit PCl_3 zu (2-Vinylphenyl)dichlorphosphan 8c umzusetzen, erhielten wir stets ein Gemisch aus $StyPCl_2$ und Sty_2PCl, das sich destillativ nicht

trennen ließ, statt dessen aber polymerisierte. Daher wurde dieses Verfahren nicht weiter verfolgt.

2. Reaktion des Olefins mit PCl_5 zum Tetrachlorophosphoran, gefolgt von anschließender Reduktion zum Dichlorphosphan

Bei diesem Verfahren entstehen Alkenyldichlorphosphane des Typs $RCH=CHPCl_2$ [88-90]. Da in diesen Verbindungen der Phosphor stets direkt an ein Kohlenstoffatom der Doppelbindung gebunden ist, wäre diese Reaktion nur für die Synthese der Vinylhalogenphosphane in Betracht zu ziehen.

Den Weg über ein Chlorophosphoran wählten auch A. I. Razumov et al. [40] zur Darstellung von Allyldichlorphosphan. Sie reduzierten Allyltetrachlorophosphoran, hergestellt aus Allylchlorid und PCl_3 unter $AlCl_3$-Katalyse, mit Antimon zu $AllPCl_2$.

$$CH_2=CH-CH_2PCl_4 \xrightarrow{+\,Sb} CH_2=CH-CH_2PCl_2 \qquad Gl.5$$

Die Ausbeute war allerdings gering.

3. Equilibrierung gemäß

$$R_{3-n}P(NEt_2)_n + n\,PCl_3 \longrightarrow R_{3-n}PCl_n + (Et_2N)PCl_2 \qquad Gl.6$$

Über eine entsprechende Gleichgewichtsreaktion zwischen $(Et_2N)_3P$ und PCl_3 wurde zuerst von L. Maier [91] berichtet. Sie läßt sich durch überschüssiges PCl_3 im Falle der Alkyl- und Arylaminophosphane ganz auf die Seite des Alkyl- bzw. Arylchlorphosphans verschieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde $StyP(NEt_2)_2$ 1c mit überschüssigem PCl_3 gemäß

$$\underset{\underline{1c}}{StyP(NEt_2)_2} + 2\,PCl_3 \longrightarrow \underset{\underline{8c}}{StyPCl_2} + 2\,(Et_2N)PCl_2 \qquad Gl.7$$

equilibriert. Aus dem Equilibrierungsgemisch ließ sich das entstehende Diethylaminodichlorphosphan als leicht fluchtigste Komponente kontinuierlich abdestillieren, so daß schließlich ein Gemisch aus PCl_3 und $StyPCl_2$ 8c zurückblieb. Bei der anschließenden Fraktionierung wurde reines 8c in ausgezeichneter Ausbeute erhalten.

Nach kernresonanzspektroskopischen Befunden läßt sich dieses Verfahren auch auf die anderen Aminophosphane 1 und 2 anwenden. Jedoch zeigt unsere Erfahrung, daß eine destillative Aufarbeitung auf Grund von Trennungsschwierigkeiten oder Polymerisation, ausgenommen $StyPCl_2$ 8c, unmöglich ist.

Die entsprechende Reaktion mit Phosphortribromid fuhrt nicht zum analogen Bromphosphan. Vielmehr entsteht bei dieser Umsetzung ein in allen gebräuchlichen Losungsmitteln unloslicher, oranger Feststoff, der in seiner Zusammensetzung einem 1:1-Addukt $StyP(NEt_2)_2PBr_3$ entspricht [51].

4. Wie bereits erwähnt (vgl. Kapitel 2.2.), läßt sich die P-N-Bindung in Aminophosphanen mit Halogenwasserstoff spalten. Burg und Slota konnten so zum Beispiel Me_2PCl in 97%-iger Ausbeute durch Reaktion von HCl mit Me_2PNMe_2 in Ether bei -70°C erhalten [45].

$$RP(NEt_2)_2 + 4\,HX \longrightarrow RPX_2 + 2\,Et_2NH_2X \qquad Gl.8$$

Eine Umsetzung dieser Art scheint jedoch nur dann sinnvoll, wenn die Aminophosphane bequem zugänglich sind. Dies ist, wie in

Kapitel 2.1. ausgeführt wird, bei den Verbindungen 1 und 2 zumeist der Fall.

Zur Vereinfachung ist es möglich, in diese Reaktion die Aminophosphane 1 und 2 als Rohprodukte einzusetzen, oder sie sogar "in situ" mit HX umzusetzen. Letzteres Vorgehen erwies sich im Falle von $ViP(NEt_2)_2$ 1a, $(Sty)_2PNEt_2$ 2c und $(2\text{-}AllPh)_2PNEt_2$ 2d als vorteilhaft, die sich nicht unzersetzt destillieren ließen (vgl. S.11) und daher nicht in reiner Form erhalten wurden. Die verunreinigten Aminophosphane ließen sich nach kernresonanzspektroskopischen Befunden glatt in die entsprechenden Halogenphosphane überführen. Allerdings erwiesen sich auch hier die Dialkenylverbindungen R_2PCL 9 und R_2PBr 11 mit Ausnahme von Vi_2PCl 9a und All_2PCl 9b wie schon bei den Aminophosphanen als nicht isolierbar, da sie bereits in Lösung nach einiger Zeit unter Bildung unlöslicher Produkte polymerisieren. 9a und 9b hingegen fallen als farblose Flüssigkeiten an, die sich nur unter großen Ausbeuteverlusten destillieren lassen und die sich beim Lagern nach einigen Tagen, auch bei -30°C, zersetzen.

Diese Zersetzungstendenz beobachtet man auch bei $ViPCl_2$ 8a, $ViPBr_2$ 10a und $AllPBr_2$ 10b. Für die Vinylverbindungen 8a, 9a und 10a, die in der Literatur [37-39, 92] schon beschrieben sind, geben R. Schmutzler et al. [42] folgende Zersetzungsreaktion an:

$$\underset{\underline{8a}}{2\ CH_2{=}CHPCl_2} \longrightarrow \underset{\underline{9a}}{(CH_2{=}CH)_2PCl} + PCl_3 \qquad \text{Gl.9}$$

$$\underset{\underline{9a}}{3\ (CH_2{=}CH)_2PCl} \longrightarrow 2\ (CH_2{=}CH)_3P + PCl_3 \qquad \text{Gl.10}$$

Eine Identifizierung des Zwischenproduktes Vi_2PCl und auch des Endproduktes Vi_3P war jedoch infolge rascher Polymerisation unter Bildung schwarzer Zersetzungsprodukte nicht möglich. Kernresonanzspektroskopisch konnte in den Proben aber eine stetige Abnahme von $ViPCl_2$ bzw. Vi_2PCl und eine Zunahme von PCl_3 beobachtet werden.

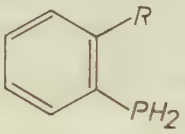
Alle übrigen Verbindungen $RPCl_2$ 8 und $RPBr_2$ 10 konnten im Verlaufe dieser Arbeit hingegen ohne Schwierigkeiten isoliert werden. Die Dichlorphosphane 8b-d sind farblose Flüssigkeiten, die bei ca. 0°C längere Zeit unverändert aufbewahrt werden können. Die Bromphosphane $StyPBr_2$ und $(2\text{-AllPh})PBr_2$ sind gelbe Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation teilweise zersetzen und beim Lagern nach einiger Zeit verändern. Über die hierbei erfolgende Veränderung des $StyPBr_2$ 10c wird ausführlich im Kap. 3.2. berichtet.

Tab. 9: Eigenschaften der Halogenphosphane $RPCl_2$ 8 und $RPBr_2$ 10

	R	Siedepunkt	Ausbeute	∂p[ppm]*	Lit.
8a	Vi	104°C	30%	158,0	36-39
8b	All	51-52°C / 46 Torr	65%	182,2	41
8c	Sty	62°C / 0,1 Torr	75%	162,2	
8d	2-AllPh	68°C / 0,1 Torr	65%	161,8	
10a	Vi	60°C / 20 Torr	30%	148,6	37,42
10d	2-AllPh	82°C / 0,01 Torr	60%	153,7	

* pur gemessen

Alle Verbindungen zeichnen sich durch hohe Reaktivität aus z.B. rasche Hydrolyse, Alkoholyse und Aminolyse. Exemplarisch wurden die Dichlorphosphane StyPCl$_2$ 8c und (2-AllPh)PCl$_2$ 8d mit LiAlH$_4$ in etherischer Lösung zu den Phosphanen 12 umgesetzt.



12

a: R=-CH=CH$_2$

b: R=-CH$_2$CH=CH$_2$

Dabei entsteht bei der Synthese des (2-Vinylphenyl)phosphan 12a (δP= -131,6 ppm (t); J_{PH}= 200,2 Hz) ein Nebenprodukt unbekannter Struktur, bei dem es sich kernresonanzspektroskopischen Befunden zufolge um ein sekundäres Phosphan (δP= -82,5 ppm (d); J_{PH}= 229,5 Hz) handelt, dessen Gehalt in der Reaktionslösung mit der Zeit stetig zunimmt, ebenso wie beim Konzentrieren der Lösung. Die Bildung des sekundären Phosphans kann durch intra- oder intermolekulare Addition einer P-H-Funktion an die Vinylgruppe erfolgt sein. Weder 12a noch das sekundäre Phosphan konnten jedoch isoliert werden, da sie sich unter Bildung polymerer Produkte zersetzten, als die Reaktionslösung eingeengt wurde.

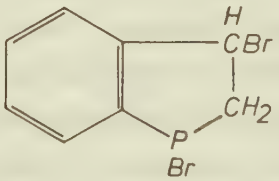
Ähnliche Probleme traten bei der Synthese von (2-Allylphenyl)phosphan 12b aus (2-AllPh)PCl$_2$ und LiAlH$_4$ nicht auf. 12b konnte als farblose, übelriechende Flüssigkeit in guter Ausbeute isoliert werden.

3.2. 1,3-Dibrom-2,3-Dihydrobenzo[b]phoshol 13

das Cyclisierungsprodukt des (2-Vinylphenyl)dibromphosphan

(2-Vinylphenyl)dibromphosphan 10c, eine gelbe Flüssigkeit wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt, wandelt sich beim Lagern bei ca. 0°C in einen weißen, sehr hydrolyseempfindlichen Festkörper um. Aus Ligroin [60-80°C] umkristallisiert, schmilzt er bei 71°C, löst sich gut in Chlorkohlenwasserstoffen und zeigt die für Bromphosphane typischen Eigenschaften.

Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum dieser Substanz in $CDCl_3$ zeigt ein Singulett bei 81,8 ppm, eine Resonanzlage, die man sonst nur bei Monobromphosphanen findet. Aufgrund des ^1H-NMR-Spektrums, das keine vinylischen Protonen mehr enthält, stattdessen aber ein AMRX-Spinsystem im Bereich der Methylen- und Methin-Protonen, wurde für die vorliegende Verbindung eine cyclische Struktur



13

postuliert, die mithin durch Umsetzung einer P-Br-Bindung mit der vinylischen Doppelbindung entstanden war.

Solche Umsetzungen von Alkenen und Alkinen mit Halogenphosphanen sind großtechnisch genutzte Synthesereaktion zur Knüpfung von P-C-Bindungen. Insbesondere durch die Addition von PCl_3 und $RPCl_2$

an Diene, die zu tertiären, cyclischen Phosphanoxiden führt, erhält man Produkte, die z.B. als Flotations- und Extraktionsmittel sowie als Weichmacher für Kunststoffe wertvolle Eigenschaften besitzen [93, 96].

Für den Reaktionsablauf diskutiert man verschiedene Mechanismen:

1. einen Radikalmechanismus, der durch Peroxid, UV-Licht oder γ-Strahlen initiiert werden kann [95-99].

$$PX_3 \xrightarrow{h\nu} X^{\bullet} + PX_2^{\bullet} \qquad \text{Gl. 11}$$

$$X^{\bullet} + RCH{=}CH_2 \longrightarrow RCHCH_2X^{\bullet}$$

$$RCHCH_2X^{\bullet} + PX_3 \longrightarrow RCH(PX_3)CH_2X^{\bullet}$$

$$RCH(PX_3)CH_2X^{\bullet} + RCH{=}CH_2 \longrightarrow RCH(PX_2)CH_2X + RCHCH_2X^{\bullet}$$

2. einen ionischen Mechanismus mit $AlCl_3$-Katalyse [99], z.B. nach

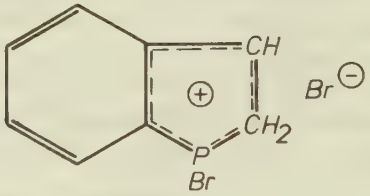
$$PCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow [AlCl_4]^-PCl_2^+ \qquad \text{Gl. 12}$$

$$\xrightarrow{RCH=CH_2} [RCHCH_2PCl_2]^+[AlCl_4]^-.$$

Die Umwandlung des Dibromphosphans in die cyclische Verbindung 1,3-Dibrom-2,3-Dihydrobenzo[b]phosphol 13, im folgenden kurz DBP genannt, vollzieht sich langsam in der Kälte unter Lichtausschluß. Solche Additionen ohne Katalysatorzusatz wurden schon in einzelnen Fällen bei aktivierten Mehrfachbindungssytemen beobachtet [89-93].

Dadurch daß in 10c die olefinische Seitenkette in Konjugation mit dem aromatischen System steht, kann sich bei Addition einer polarisierten P-Br-Einheit an die Doppelbindung ein cyclischer Übergangszustand ausbilden, der durch das mesomeriefähige System eine zusätzliche Stabilisierung erfährt. Somit liegt eine Zwischenstufe vor, die dem erstem Schritt einer McCormack-

Reaktion [93], d.h. einer 1,4-Cycloaddition von Halogenphosphanen an 1,3-Dienen, entspricht.

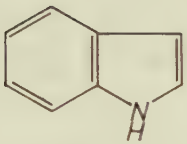


Unter Rückbildung des aromatischen Systems geht dann die Reaktion in den stabilen Endzustand über.

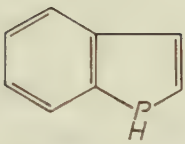
Für einen solchen cyclischen Übergangszustand bei der Bildung von DBP 13 spricht, daß die Verbindung (2-AllPh)PBr_2 10d kaum eine Cyclisierungstendenz zeigt. Hier ist die Seitenkette um eine CH_2-Einheit erweitert und steht somit nicht mehr in Konjugation zum Aromaten. Kernresonanzspektroskopischen Befunden zufolge cyclisiert 10d nach ca. zwei Wochen nur zu etwa 4%.

Da die allylische Seitenkette nicht mehr in Konjugation zum Aromaten steht, kann sich hier der cyclische Übergangszustand nicht durch Mesomerie stabilisieren. Außerdem ist die Beweglichkeit der Allylkette derart, daß hier die Doppelbindung auch sterisch weniger günstige Positionen zur P-Br-Bindung einnehmen kann.

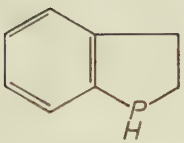
Wie nachfolgendes Schema zeigt, kann 1,3-Dibrom-2,3-Dihydrobenzo[b]phosphol 13 von der Struktur her als ein bromiertes Dihydrophosphindol aufgefaßt werden.



Indol



Phosphindol



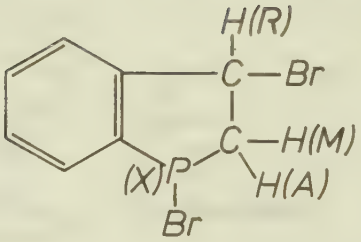
2,3-Dihydro-Phosphindol

Die Synthese von Phosphindolen beschäftigt die präparative Chemie seit einigen Jahren. Man kennt zahlreiche Darstellungswege [100-111], jedoch ein generelles Syntheseverfahren ist bis heute nicht bekannt. Bei Phosphindolen, auch als Benzo[b]phosphole bezeichnet, und Phospholen stellt sich die Frage, ob im Fünfring genau wie bei den analogen Stickstoffheterocyclen ein aromatisches System aufgebaut wird. Zahlreiche Untersuchungsergebnisse [112-117], wie z.B. erschwerte Quaternisierung und verkürzte P-C-Bindungslänge im Ring, sprechen für eine teilweise Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Phosphor.

Strukturerhärtung von 13 durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie:

Bei Verbindung 13, dem 1,3-Dibrom-2,3-Dihydrobenzo[b]phosphol, liegt für die Protonen des nichtaromatischen Ringes ein AMRX-Spinsystem mit einer Phosphorkopplung zu jedem Proton vor.

Eine Analyse, deren berechnetes und experimentelles Spektrum in Abb. 4 dargestellt ist, ergibt die in Tab. 10 aufgeführten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Dabei dient für 13 als Bezeichnung:



Bemerkenswert ist die hier festgestellte Invarianz des spektralen Erscheinungsbildes vom Vorzeichen der Kopplungskonstanten J_{AM}. Auch für diese kann ein negatives Vorzeichen angenommen werden, wie es für geminale $^2J_{HH}$-Kopplungen in der Regel beobachtet wird [118]. Aus dem beträchtlichen Größenunterschied der Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{MX} läßt sich folgern, daß H(A) sich in trans-Stellung und H(M) sich in gauche-Stellung zum freien Elektronenpaar des Phosphors befinden. Dieses steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen an cyclischen Phosphor(III)-Ringsystemen[77].

Tab. 10: ∂_H [ppm], J_{HH}- und J_{HP}- Werte [Hz] für 13 (10% in $CDCl_3$)

Proton	∂_H	J	
A	2,70	AM	-15,26
M	3,18	AR	7,39
R	5,72	MR	6,28
		AX	25,98
		MX	8,33
		RX	4,15

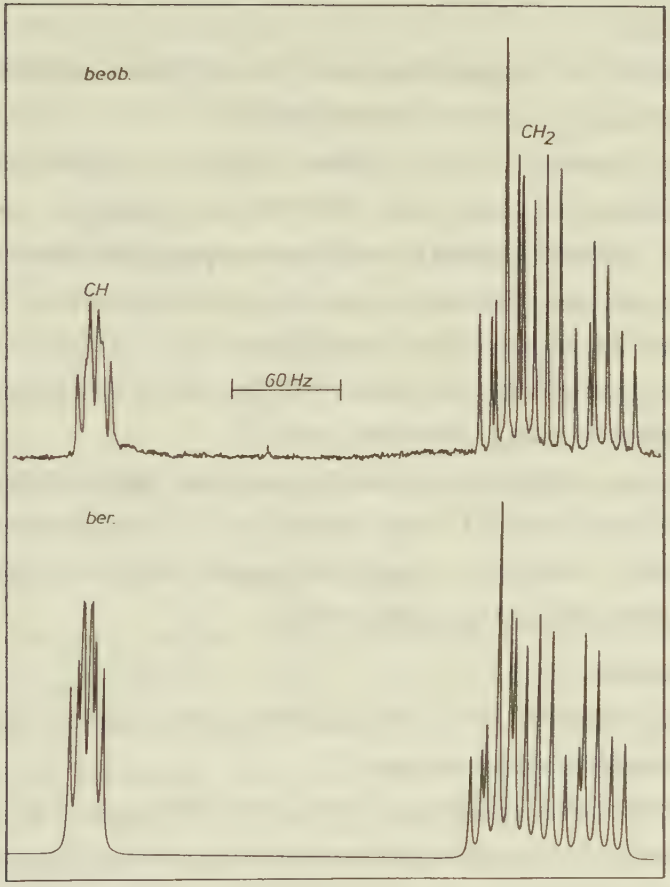


Abb.4: beobachtetes und berechnetes Spektrum der aliphatischen Protonen von DBP 13 (90 MHz, 10% in $CDCl_3$)

3.3. Spektroskopische Eigenschaften der Halogenphosphane 8 und 10

1. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Halogenphosphane 8 und 10 weisen naturgemäß weniger Banden auf als die der Aminophosphane.

Neben den Banden für die asymmetrische und symmetrische Phosphor-Halogen-Schwingung bei 400-420 cm^{-1} (asymm.) sowie 370-390 cm^{-1} (symm.) [119,120], die intensivsten in den Spektren, treten als typische Kennzeichen noch die Valenzschwingungen der olefinischen Gruppe auf. Diese unterscheiden sich in ihrer Lage jedoch nicht wesentlich von denen, die bei den entsprechenden Alkenylaminophosphanen 1 beobachtet werden.

Im IR-Spektrum von DBP, das auf Grund seiner hohen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit nicht in KBr, sondern nur in Lösung vermessen werden konnte, fehlen die für die Vinylgruppe charakteristischen Banden bei 3080-3050 cm^{-1} und 1645-1610 cm^{-1}.

2. Massenspektren

Die EI-Massenspektren (E= 70 eV) zeichnen sich durch ein identisches Fragmentierungsmuster aus.

Von den Molekülpeaks ausgehend (Intensität 1-37%) beobachtet man stets Halogen- und Halogenwasserstoffabspaltung, sodann die schon bei den Aminophosphanen auftretende Fragmentierung der Alkenylphosphorgruppe.

Basispeak ist bei den Bromphosphanen $H^{79}Br$, bei den Chlorphosphanen ein Peak der Masse $M^{+}-72$.

3. NMR-Spektren

In ihren $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren zeigen die Halogenphosphane erwartungsgemäß Singuletts. In Tab.11 sind die hierfür ermittelten ∂p-Werte angegeben, zusätzlich auch die Daten der nur in Lösung identifizierten Verbindungen.

Tab.11 : ∂p-Werte von $RPCl_2$ 8, R_2PCl 9 und $RPBr_2$ 10 (pur)
Zum Vergleich sind die Werte der entsprechenden Phenylverbindungen mitaufgeführt (Literaturdaten [121, 122])

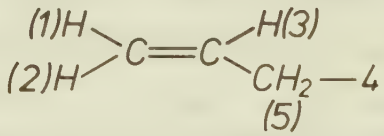
	R	8	9	10
a	Vi	158,1	76,7	148,60
b	All	182,1	75,6	
c	Sty	162,6	72,3	151,6
d	2-AllPh	161,8	72,4	153,7
	Ph	162,1	81,5	152,1

Auch hier wird, wie bei den entsprechenden dialkenylsubstituierten Aminophosphanen (vgl. Kap.2.3.3), ein ortho-Effekt beobachtet. Mit einer Differenz von nur 9 ppm gegenüber Diphenylchlorphosphan und Bis(4-Vinylphenyl)chlorphosphan [87] fällt er im Falle von 9c und 9d etwas geringer aus als bei den Aminophosphanen. Dieses kann auf die durch die elektronenziehende Wirkung des Halogens verringerte Elektronendichte am Phosphor zurückgeführt werden, während bei den Aminophosphanen der mesomere Effekt der Aminogruppe den entgegengesetzten Einfluß ausübt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren interessieren aus den schon genannten Gründen vor allem im Bereich der olefinischen Protonen.

Den Spektren der vinylsubstituierten Phosphorverbindungen 8-10a liegen stark koppelnde ABMX-Spinsysteme zugrunde. Obwohl ihr Erscheinungsbild untereinander sehr ähnlich ist, wurde auf eine vollständige Analyse verzichtet, da die rasch fortschreitende Zersetzung der Substanzen bei der Spektrenaufnahme Probleme bereitete. Die ^{1}H-NMR-Parameter zeigten darüberhinaus eine schon vielfach beobachtete, starke Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit [42, 123].

Nur bei 8c, 8d sowie 10d erfolgte eine vollständige Spektralanalyse für den olefinischen Bereich. Tab. 12 faßt die Ergebnisse zusammen, wobei für 8c, 8d und 10d folgende Bezifferung gilt:



Im Falle von 8c, 8d und 10d findet man die schon bei den Aminophosphanen in Kap. 2.3.3 ausführlich beschriebenen Spinsysteme für die vinylischen und allylischen Protonen mit ihren charakteristischen H-H-Kopplungen. Die Signallagen und der Kopplungsbetrag haben sich im Vergleich zu 1c und 1d nur unwesentlich verändert, auffällig ist jedoch das Ausbleiben der Phosphorkopplung zu den Protonen 3 bzw. 5. Die bei 1c nur sehr schwache Kopplung zwischen dem Phosphoratom und dem Proton 2 tritt

bei 8c verstärkt auf (bei 1c 0,73 Hz; bei 8c 2,69 Hz), aber auch hier kann über den Mechanismus -ob long-range- oder through-space-Kopplung- nicht entschieden werden.

Tab.12: ∂_H [ppm], J_{HH}- und J_{PH}-Werte [Hz] im Bereich der vinylischen und allylischen Protonen bei StyPCl$_2$ 8c, (2-AllPh)PCl$_2$ 8d und (2-AllPh)PBr$_2$ 10d (10% in C_6D_6)

	H(1)	H(2)	H(3)	H(5)	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{15}	J_{25}	J_{35}	J_{P2}
8c	5,15	5,41	7,17		0,98	10,96	17,09				2,69
8d	5,25	4,90	6,20	3,52	1,48	10,70	16,80	1,20	1,20	6,65	
10d	4,87	4,57	5,70	3,43	1,20	10,13	16,50	1,00	1,00	5,58	

4. Alkenylphosphane als Phosphinidenquellen

Durch Reduktion der Halogenphosphane RPX_2 mit Metallen entstehen je nach Reaktandenverhältnis entweder die Diphosphane R(X)P-P(X)R, Diphosphen RP=PR oder die Cyclophosphane $(RP)_n$ [25, 124-128].

Hierbei wird das dem Carben und Nitren entsprechende Phosphiniden RP als Zwischenstufe mit folgendem Reaktionsmechanismus postuliert:

$$RPX_2 \xrightarrow{2\ M} RPXM + MX$$

$$RPXM \longrightarrow [RP] + MX$$

$$n\ [RP] \longrightarrow (RP)_n$$

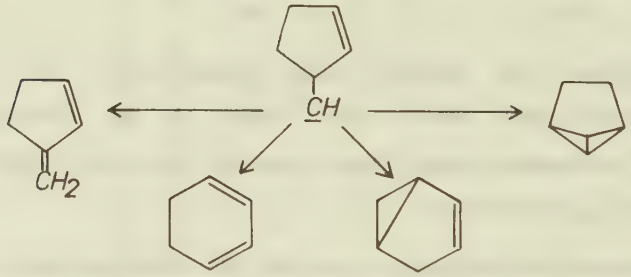
Abfangreaktionen zum Nachweis des Phosphinidens mit z.B. Diethyldisulfan oder Benzil, wie schon in der Einleitung besprochen, untermauern diese These, denn sie führen zu Produkten, die eine RP-Gruppe beinhalten.

Überraschenderweise konnten bis heute bei der Dehalogenierung der Halogenphosphane in Gegenwart von 1,3-Dienen, Alkinen oder Allylsulfiden keine unmittelbaren Abfangprodukte nachgewiesen werden. Auch komplexgebundenes "Phosphiniden", das durch kathodische oder metallinduzierte Reduktion erzeugt wurde, reagierte nur mit der labilen S-S-Bindung des Dimethyldisulfans oder unter Oligomerisierung zu komplexgebundenem Cyclophosphan [129, 130].

Es wurde erwartet, daß im vorliegenden Falle in Analogie zur Carbenchemie eine intramolekulare Abfangreaktion gegenüber einer

intermolekularen bevorzugt ist. Es ist nämlich bekannt, daß Carbene, die gleichzeitig in sterisch günstiger Position für einen Carbenabfang geeignete Gruppen (z.B. C=C-Bindungen, anlagerungs- oder insertionsfähige Substituenten in ortho-Position bei Phenylcarbenen) enthalten, bevorzugt solche intramolekularen Reaktionen eingehen. Analog verhalten sich Arylnitrene [4, 131-133].

Dabei folgt meist auf die Addition an die reaktive Gruppe eine Umlagerung und somit Stabilisierung des entstandenen Kohlenstoff- bzw. Heterocyclus, z.B. gemäß



In diesem Zusammenhang stellt sich nun die Frage, ob auch die postulierten Phosphinidene unter analogen Bedingungen intramolekular reagieren.

Zur Klärung des Problemes wurde in der vorliegenden Arbeit Phosphiniden RP durch Reduktion geeignet substituierter Dihalogenphosphane RPX_2 erzeugt. Als Reduktionsmittel wurden LiH und $LiAlH_4$, Natrium, Kalium, Magnesium und Natrium-Kalium-Legierung verwendet. Zur Vermeidung intermolekulare

Abfangreaktionen wurde die Reduktion in moglichst verdunnter Lösung durchgeführt.

Es zeigte sich, daß in allen Fällen bei stöchiometrischem Umsatz von Halogenphosphan und Reduktionsmittel nur Cyclophosphane $(RP)_n$ mit n=4-6 entstanden. Intermediär entstandene Phosphinidene RP haben also intermolekular unter Ringschlußreaktion miteinander reagiert. Diese Cyclophosphane enthielten sämtliche unveränderten Abfanggruppen -C=C- im Substituenten R. Eine intramolekulare Abfangreaktion unter Bildung von Heterocyclen war demnach einwandfrei nicht eingetreten.

Im einzelnen hatte sich bei der Reduktion des $AllPCl_2$ 8b der Fünfring $(AllP)_5$ 14 gebildet, im Falle von $StyPCl_2$ 8c entstand der Vierring $(StyP)_4$ 15, mit (2-AllPh)PCl_2 8d und (2-AllPh)PBr_2 10d der Sechsring $(2\text{-AllPhP})_6$ 16 (vgl. hierzu S. 103 unten).
Eine Zusammenstellung dieser Verbindungen, wie sie durch Reduktion mit Magnesium erhalten wurden, sowie einige ihrer Eigenschaften findet sich in Tab. 13.

Tab. 13: aus RPX_2 durch Reduktion mit Magnesium erhaltene Cyclophosphane $(RP)_n$

	R	n	Ausbeute	Schmp.	∂P [ppm]+
14	All	5	83%	92°C	-2,5 (mc)
15	Sty	4	75%	75°C	-52,6 (s)
16	2-AllPh	6	74%	145°C	17,6 (s)

+ in THF

Bei 14 - 16 handelt es sich um farblose, feinkristalline Substanzen, die an den angegebenen Zersetzungspunkten unter Sintern zu einer glasähnlichen Masse zusammenbacken. Sie lösen sich relativ leicht in Tetrahydrofuran, Dioxan und Ether.

Die IR-Spektren enthalten die charakteristischen Absorptionsbanden der olefinischen Doppelbindung (νC-H bei ca. 3010-3080 cm^{-1}, νC=C bei ca. 1610-1640 cm^{-1}). Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigt bei 15 und 16 ein Singulett (A_4- bzw. A_6-Spinsystem) in dem für Tetra- und Hexacyclophosphane erwarteten Bereich [134-136]. Bei 14 erscheint , bedingt durch die Anordnung der Phosphoratome im Fünfring, das komplexe Multiplett des $[AB]_2C$-Spinsystem.

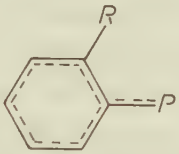
Wie die Cyclisierungsreaktion zu 1,3-Dibrom-2,3-Dihydro-Benzo[b]phosphol 13 zeigt, ist eine leichte, intramolekulare Reaktion des Phosphors mit der Seitenkette möglich.

Daraus kann man schließen, daß von sterischer Seite her einem Abfangen des Phosphinidens in dieser Richtung nichts im Wege stünde. Der Grund für ein Ausbleiben sollte demzufolge im Einfluß der Substituenten auf die elektrophilen Eigenschaften des Phosphors und somit in der chemischen Aktivität des Phosphinidens liegen.

Vergleichende Untersuchungen zum Verhalten der Carbene und Nitrene [137] haben gezeigt, daß erstere wesentlich bereitwilliger reagieren. Gleiches gilt für das Carben in Bezug auf das Silylen SiH_2 [138].

Überträgt man diesen Trend auf das Phosphiniden, so sollten seine elektrophilen Eigenschaften geringer sein als beim Nitren und Silylen und deutlich geringer als beim Carben.

Außerdem gilt generell für alle diese instabilen Intermediärverbindungen, daß ihre Reaktivität durch Substituenten, die zu einer Rückbindung befähigt sind, weiter erniedrigt wird. So ist z.B. die Elektrophilie des Kohlenstoffs im CCl_2 als Folge der π-Bindung $Cl \rightleftharpoons C$ deutlich herabgesetzt. Eine solche π-Bindung durch Elektronendichteübertragung vom Substituenten erscheint auch bei allen in dieser Arbeit untersuchten Phosphinidenen gemäß



wahrscheinlich, so daß die an sich schon geringe Elektrophilie der in dieser Arbeit postulierten Phosphinidene durch diesen Prozeß noch weiter herabgesetzt wird.

Das Ergebnis unserer Untersuchung läßt sich dahingehend zusammenfassen:

Phosphiniden, wenn es auf die geschilderte Weise überhaupt entsteht, ist nicht mehr in der Lage, in Konkurrenz zur Oligomerisierung Reaktionen wie C-H-Insertion oder intramolekulare Abfangreaktionen einzugehen. Eine Erklärung dafür könnte in seiner geringeren Elektrophilie im Vergleich zum Carben und Nitren liegen.

5. Carbonylkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Alkenylphosphanen L

Wie bereits eingangs erwähnt, kann man von den Alkenylphoshanen gegenüber Metall(0)-Zentren in $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) verschiedenartige Ligandfunktionen erwarten:

1. eine einzähnige über P oder C=C
2. eine zweizähnige über beide Donatoren und damit entweder
   a) als Chelatbildner, vermutlich bevorzugt unter cis-Substitution im $M(CO)_6$-Oktaeder, oder aber
   b) als Brückenligand unter Bildung mehrkerniger Komplexe.

Metall(0)-Komplexe mit Alkenylamino- und Alkenylhalogenphosphanen-Liganden sind unseres Wissens bisher noch nicht in der Literatur beschrieben.

Ihre Darstellung wurde in dieser Arbeit, wie folgt, versucht:

1. Durch thermische Umsetzung von Metallcarbonylen $M(CO)_n$ (M=Cr, Mo, W; n=6) mit Phosphanen.
   Nach diesem Verfahren waren Molybdänkomplexe [139-141] mit den Liganden PCl_3, $PhPCl_2$ und Me_2PCl synthetisiert worden.
2. Durch photochemische Umsetzung der Komponenten [142-145], und zwar entweder direkt (Gl.13) oder über eine aktiviere Vorstufe (THF-Addukt) nach Gl.14 (Strohmeier-Verfahren).

$$M(CO)_n + L \xrightarrow{h\nu} (CO)_{n-1}ML + CO \qquad \text{Gl.13}$$

$$M(CO)_n + THF \xrightarrow{h\nu} (CO)_{n-1}MTHF + CO \qquad \text{Gl. 14}$$

$$(CO)_{n-1}MTHF + L \longrightarrow (CO)_{n-1}ML + THF$$

Dieses sicherlich schonendere Verfahren hat ebenfalls zur Darstellung zahlreicher Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe [145-148] mit Liganden $RPCl_2$ bzw. R_2PCl geführt. Es hat sich auch zur Einführung der Bromphosphane als geeignet erwiesen [125].

3. Durch Verdrängung anderer Liganden als CO und THF (z.B. Olefine, Carbene, Phosphane)
   Solche Austauschreaktionen wurden ebenfalls zur Darstellung diverser Cr-, Mo- und W-Komplexe [50, 149-153] mit Halogenphosphan-Liganden angewendet.
4. Durch Überführung koordinierter Amino- in die entsprechende Halogenphosphane
   gemäß Gl. 15 [51, 154-159].

$$(CO)_nM(R_{3-x}P(NR_2)_x)_m + 2xm\ HX \longrightarrow \qquad \text{Gl. 15}$$

$$(CO)_nM(R_{3-x}PX_x)_m + xm\ NR_2H_2X$$

Die Methoden 1 und 2 haben gegenüber den letzteren den wesentlichen Vorteil, daß sie vom leicht zugänglichen $M(CO)_6$ bzw. $M(CO)_5THF$ ausgehen.

Vorversuche hatten gezeigt, daß bei der thermischen Umsetzung der Metallcarbonyle mit den Alkenylhalogenphosphanen (Verf. 1) in erster Linie dunkel gefärbte, unlösliche Zersetzungs- oder Polymerisationsprodukte entstehen. Daher wurde versucht, die Substitution unter milderen Bedingungen, also nach Verfahren 2 bzw. 3 zu errreichen oder aber diese Komplexe durch Substitution von NR_2 durch X am koordinierten Phosphan (Verf. 4) zu gewinnen.

5.1. Komplexe des Typs $M(CO)_5L$:

Darstellung und Charakterisierung

Aus den vorher erwähnten Gründen wurde die Synthese der Komplexe $M(CO)_5L$ nach dem indirekten, photochemischen Verfahren versucht, da dieses bereits bei niedrigen Temperaturen und mit guter Selektivität [145] die monosubstituierten Produkte liefert. Diese Methode erwies sich auch hier als erfolgreich bei der Herstellung einer Anzahl von Komplexen obigen Typs mit M=Cr, W.

Dabei wird zunächst das Metallcarbonyl in einer dynamischen Inertgasatmosphäre unter ständigem Rühren 5.5h bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Hierbei bildet sich neben geringen Mengen höhersubstituierter Produkte das nur in Lösung stabile THF-Addukt [142]:

$$M(CO)_6 + THF \xrightarrow{h\nu} (CO)_5MTHF + CO \qquad M=Cr, W \quad Gl.16$$

Dieses wird sodann, ebenfalls bei Raumtemperatur, mit dem jeweiligen Phosphan L umgesetzt.

$$M(CO)_5THF + L \longrightarrow (CO)_5ML + THF \qquad Gl.17$$

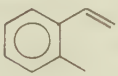
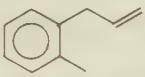
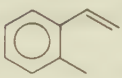
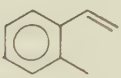
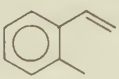
Es zeigte sich, daß hierbei im Falle der Alkenylphosphane die Koordination an das Metall über den Phosphor erfolgt und nicht etwa über die olefinische Doppelbindung, die im Pearson'schen Sinne ebenfalls als weiche Base zu betrachten ist.

Eine Koordination über den Stickstoff bei den Aminophosphanen in 17a-d und 18a (vgl. Tab.14) war von vornherein unwahrscheinlich, da der Stickstoff als "harte" Base im vorliegenden Falle gegenüber den "weichen" Donatoren nicht konkurrenzfähig ist, zumal in den

Aminophosphanen die Basizität des Stickstoffs infolge seiner Bindung am Phosphor durch pπ-dπ-Delokalisation noch erniedrigt ist.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches schließlich geschah durch Säulenchromatographie und/oder Tieftemperaturkristallisation. In Tabelle 14 sind die so dargestellten Komplexe aufgeführt.

Tab. 14: Chrom(0)- und Wolfram(0)-Komplexe $(CO)_5MRPX_2$ 17 und 18

	R	X	M	Ausbeute	Schmelzp.
17a		NEt_2	Cr	50 %	53 - 56 °C
17b		NEt_2	Cr	77 %	101°C
17c		NEt_2	Cr	54 %	59 °C
17d		Cl	Cr	81 %	46 - 48 °C
18a		NEt_2	W	81 %	95 - 97°C
18b		Cl	W	70 %	50 °C

Bei all diesen Verbindungen handelt es sich um mehr oder minder intensiv gelb gefärbte Komplexe, die sich am Schmelzpunkt oder wenig oberhalb unter Verfärbung zersetzen.

Für eine Koordination des Phosphans über den Phosphor, und nicht über den Stickstoff oder die olefinische Gruppe, sprechen diverse spektroskopische Befunde:

Tab. 15: Spektroskopische Daten der Komplexe 17 und 18 in n-Pentan

	∂P [ppm]	ΔK [ppm]	$^1J_{WP}$ [Hz]	νCO [cm^{-1}]	
17a	152,8	67,4		2060s 2005w	1975m 1930vs
17b	139,3	45,8		2060s 2005w	1988m 1940vs
17c	141,7	49,5		2060s 2005m	1988m 1940vs
17d	208,4	45,8		2080s 2005w	1985sh 1970vs
18a	103,5	10,1	289,0	2070s 2030m	1940m 1970vs
18b	128,3	-34,3	333,2	2080s 2050w	1970sh 1965vs

$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren:

Tab. 15 zeigt, daß die ∂P-Werte der koordinierten Phosphane deutlich gegenüber denen der freien Liganden verschoben sind. Ein Maß für die Verschiebungsdifferenz ist ΔK:

$$\Delta K = \partial P(\text{Komplex}) - \partial P(\text{freier Ligand}).$$

ΔK ist bei Phosphankomplexen im allgemeinen positiv entsprechend einer Verschiebung zu tieferem Feld. Dies wird hauptsächlich

darauf zurückgeführt, daß infolge der σ-Bindung Elektronendichte vom Phosphor zum Metall transferiert und der Phosphor dadurch entschirmt wird [160-163]. Zum gleichen Resultat führt die Modellvorstellung, daß im freien Phosphan das nichtbindende Elektronenpaar einen verstärkten s-Charakter aufweist und somit den Kern abschirmt. Diese Abschirmung wird bei Koordination an ein Metallzentrum geringer, da damit eine teilweise Hybridisierung zu sp^3-Hybridorbitalen verbunden ist [164]. Der Einfluß der Metall-Phosphor-π-Wechselwirkung auf ΔK hingegen ist weniger klar [161-166]. Erfahrungsgemäß nimmt die Größe von ΔK in der Reihe Cr-Mo-W mit steigendem Atomgewicht ab [167], so wie es auch hier gefunden wird.

Jedoch beobachtet man auch bei diesen Verbindungen Anomalien. In unserem Fall tritt bei $StyPCl_2W(CO)_5$ 18b eine Hochfeldverschiebung von 34,3 ppm auf. Diese von A. Hinke [125] als "Halogeneffekt" bezeichnete Anomalie äußert sich in einem negativen ΔK-Wert und hängt nicht nur von den Halogensubstituenten, sondern auch von einer Reihe weiterer Faktoren ab. Neben der Ausbildung von σ- und π-Bindungen können dies induktive Effekte der Substituenten am Phosphor, Ringströme bei phenylsubstituierten Phosphanen, Veränderung der Hybridisation sowie sterische Effekte sein [160,161]. Bei Halogenphosphanen kommt noch die Möglichkeit von Phosphor-Halogen-Doppelbindungsanteilen hinzu.

IR-Spektren:

Wie im Falle der freien Phosphane findet sich bei den Komplexen 17 und 18 die Absorptionsbande der vinylischen und allylischen Doppelbindung unverändert bei 1610-1645 cm^{-1} bzw. 3050-3080 cm^{-1}. Dieser Sachverhalt spricht gegen eine koordinative Betätigung dieser Bindungen. Lage und Bandenmuster im C=O-Streckschwingungsbereich erlauben eine genaue Aussage über Substitutionsgrad und -isomerie am Metall(0)-Zentrum. Monosubstituierte Metallcarbonyle des Typs $(CO)_5ML$ besitzen hinsichtlich der $(CO)_5M$-Gruppe eine lokale C_{4v}-Symmetrie (L wird als punktförmig angesehen), und es sind somit 4 mögliche Carbonyl-Valenzschwingungen zu erwarten, die zu den Rassen A_1 (2 Schwingungen), E und B_1 gehören.

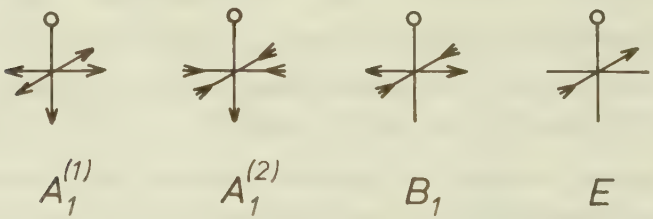


Abb. 5: CO-Valenzschwingungen in den Komplexen $(CO)_5ML$

Während die ersten drei der genannten Schwingungen IR-aktiv sind, ist die B_1-Schwingung für die strenge C_{4v}-Symmetrie verboten. Da jedoch das Phosphan selbst auf Grund seiner Struktur die Symmetrie weiter erniedrigt, ist sie in vielen Fällen auch im IR-Spektrum als schwache Bande erkennbar.

Wie Tab. 15 zeigt, lassen sich bei den hier beschriebenen Komplexen sämtliche νCO-Schwingungen im Spektrum auffinden. Eine häufig festgestellte Entartung der $A_1^{(2)}$- und der E-Schwingung [168] wurde nicht beobachtet. Auf eine weitere Zuordnung von Banden zu Schwingungen, z. B. zu den δMCO- und δMC-Schwingungen, wurde verzichtet, da die Spektren vor allem im Fingerprint-Bereich ein sehr komplexes Erscheinungsbild haben.

Massenspektren:

Die EI-Massenspektren der Verbindungen 17 - 18 zeigen alle das Molekülion M^+ mit einer relativen Intensität von 5-26%.

Die vorherrschenden Fragmente resultieren aus einer sukzessiven Abspaltung von CO. In allen Fällen stellt das CO-freie Fragment ML^+ den Basispeak dar.

Metallfreie Fragmente treten nur mit geringer Intensität auf.

5.1.1. Stabilisierung von (2-Vinylphenyl)phosphan und (2-Vinylphenyl)brom(diethylamino)phosphan über ihre Chrompentacarbonylkomplexe

Wie in den Kapiteln 3.1. und 3.2. dargelegt, konnten freies (2-Vinylphenyl)phosphan $StyPH_2$ 12a und auch (2-Vinylphenyl)dibromphosphan $StyPBr_2$ 10c nicht in reiner Form erhalten werden. Während $StyPH_2$ Polymerisationsreaktionen eingeht, cyclisiert $StyPBr_2$ zum entsprechenden 1,3-Dibrom-2,3-Dihydrobenzo[b]-phosphol 13. Beide Reaktionen konnten auch in verdünnten Lösungen und bei tiefer Temperatur nicht unterbunden werden.

Es wurde daher versucht, diese zersetzlichen Phosphane als komplexgebundene Liganden zu stabilisieren. Diese Methode hatte sich auch in unserem Arbeitskreis schon verschiedentlich bewährt. Hierbei werden die instabilen Spezies durch entsprechende Reaktionen koordinierter Liganden erzeugt. So konnte z.B. P_2Br_4 durch Reduktion von $(CO)_5MPBr_3$ als $(CO)_5MBr_2P\text{-}PBr_2M(CO)_5$ (M=Cr, W) [169] stabilisiert und Ph(H)PP(H)Br als Brückenligand durch Reduktion von $(CO)_5CrPh(Br)PP(Br)PhCr(CO)_5$ [170] erhalten werden. Phophiniden RP bzw. das Diphosphen RP=PR (R=(-)-Menthyl) bildeten ebenfalls Brückenliganden in $(CO)_5CrP(R)Cr(CO)_5$ und $(CO)_5CrRP{=}PRCr(CO)_5$, wenn $(CO)_5CrPRBr_2$ mit Magnesium in THF reduziert wurde [23].

Es wurde nun versucht, 10c nach dem gleichen Prinzip zu stabilisieren, in dem der Aminophosphankomplex 17b in Ligroin bei -100°C mit einem großen Überschuß von HBr umgesetzt wurde.

$StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_5$ $StyP(NEt_2)BrCr(CO)_5$

17b 17e

Es gelang allerdings, auf diese Weise nur eine der beiden Aminogruppen zu substituieren, so daß lediglich der Komplex 17e erhalten wurde. Die zweite Aminogruppe wurde auch dann nicht ausgetauscht, wenn die geschilderte Prozedur statt mit 17b nunmehr mit 17e wiederholt wurde.

Hingegen gelang es sehr einfach, komplexstabilisieretes $StyPH_2$ durch Reduktion von (2-Vinylphenyl)dichlorphosphanchrompentacarbonyl 17d mit $LiAlH_4$ als (2-Vinylphenyl)phosphanchrompentacarbonyl

$StyPH_2Cr(CO)_5$

17f

in Form eines farblosen Öls zu erhalten. Im Unterschied zum freien Liganden wird beim Komplex keine Polymerisation beobachtet.

Tab. 16: $StyPBr(NEt_2)Cr(CO)_5$ 17e und $StyPH_2Cr(CO)_5$ 17f

	Ausbeute	Schmp.	∂P [ppm]	J_{PH} [Hz]	νCO [cm^{-1}][a]
17e	82%	68,5°C	190,2 [a]		2070m 1960s 2005w 1955vs
17f	79%		-45,1 [b]	^1J=336,6 ^3J=14,8	2070s 1985m 2020w 1950vs

a in n-Pentan; b in Ether

Das ^{31}P-NMR-Spektrum von 17f (vgl. Abb. 6) weist zwei Tripletts auf, und dies ist auf das Vorliegen eines AMX_2-Spinsystem

zurückzuführen. Es handelt sich, wie die Kopplungskonstanten zeigen, einerseits um eine große $^{1}J_{PH}$-Kopplung neben einer kleineren $^{3}J_{PH}$-Kopplung. Hier wird erstmals eine Kopplung des Phosphors mit dem ortho-ständigen Proton des Aromaten deutlich sichtbar. Im IR-Spektrum liegt die P-H-Valenzschwingung [171] bei 2320 cm^{-1}, ein Befund, der für die postulierte Struktur und gegen eine Cycloaddition einer der beiden P-H-Bindungen an die Alkenylgruppe spricht, ebenso wie das Triplett im ^{31}P-NMR-Spektrum als Folge des AX_2-Systems der PH_2-Gruppierung.

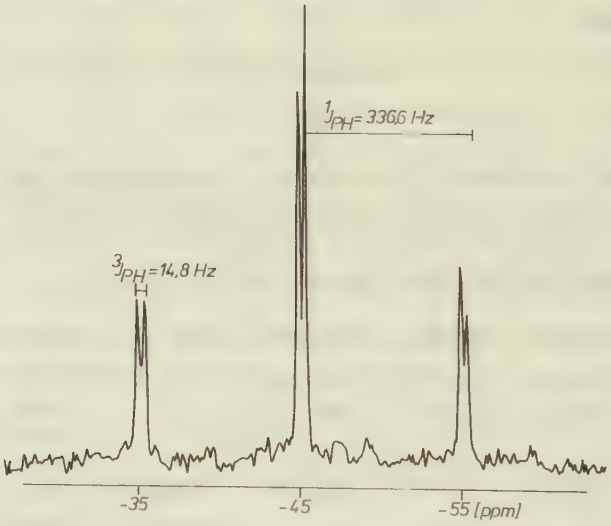


Abb. 6: ^{31}P-NMR-Spektrum des $StyPH_2Cr(CO)_5$ (10% in Ether, 90 MHz)

5.2. Komplexe des Typs $M(CO)_4L$ und $M(CO)_4L_2$: Darstellung und Charakterisierung

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, reagieren die Alkenylphosphane L gegenüber Metall(0)-Zentren als monofunktionelle Liganden unter Koordination über das Phosphoratom. In keinem dieser Fälle gab es hingegen Anzeichen für eine Olefinkoordination.

Dabei sind eine Fülle von stabilen Olefin-Carbonylkomplexen bekannt. So zählen die Komplexe der Chelatbildner Bicyclo[2.2.1]heptadien-2.5 (Norbornadien, kurz NOR), 1.3.5-Cycloheptatrien oder Cyclooctatetraen [172-180] auf Grund ihrer Stabilität und Reaktivität zu vielgenutzten Ausgangsverbindungen in der präparativen Metallcarbonylchemie.

Im Gegensatz dazu sind Carbonyl-Monoolefin-Komplexe $M(CO)_5(Olefin)$ und $M(CO)_4(Olefin)_2$ offenbar sehr instabil [181,182] und konnten bis auf die Pentacarbonylderivate des Tetracyanethylens bisher nicht isoliert werden [183].

Eine Stabilisierung der Metallcarbonyl-Olefin-Bindung ist auf zwei Wegen zu erreichen:

a) der Olefinligand wird mit einer zusätzlichen σ-Donorfunktion versehen und so zum Chelatliganden erweitert [174, 184-186].

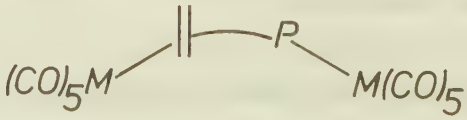
b) weitere Carbonylgruppen am Metall werden durch Donoren wie Amine [187], Phosphane [188-190] oder elektronenreiche Aromaten [191-196] ersetzt, um die besetzten d-Niveaus am Metall energetisch anzuheben und so die

Rückbindung zum Olefinliganden zu verstärken.

Auch Monoolefinkomplexe gehen, wie nicht anders zu erwarten, bereitwillig Ligandenaustausch ein [183-185, 192, 194]. Systematische Untersuchungen zur Reaktivität der Metall-Olefin-Bindung, deren Ergebnisse besonders im Hinblick auf den potentiellen Einsatz dieser Verbindungen in der homogenen Katalyse bedeutsam sind, konnten jedoch bis jetzt nur an wenigen Komplexen durchgeführt werden, da die Synthese der bisher bekannten Komplexe etwas umständlich ist [197].

Unsere Verbindungen sollten von ihrer Struktur her geeignete Ausgangssubstanzen sein, um Monoolefinkomplexe zu bilden, denn der Phosphor mit seiner σ-Donorfunktion erweitert den Olefinliganden zum Chelatliganden, in dem die Metall-Olefin-Bindung stabiler ist.

Wegen der erwähnten Instabilität der Metallcarbonyl-Olefin-Komplexe erscheint eine Funktion der in dieser Arbeit beschriebenen Alkenylphosphane als Brückenligand



a priori als wenig wahrscheinlich. Setzt man nichtsdestoweniger Alkenylphosphane mit $M(CO)_5(THF)$ im Verhältnis 1:2 um, um so gezielt eine Brückenligandfunktion des Phosphans zu bewirken, so erhält man lediglich die bereits beschriebenen Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5L$ 17 und 18. Die Liganden fungieren also trotz des gewählten stöchiometrischen Verhältnisses nur monofunktionell und zwar über den Phosphor.

Bei der thermischen Umsetzung der Phosphane mit den Metallcarbonylen $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) ebenfalls im Verhältnis 1:2, entstehen neben den Komplexen 17 bzw. 18 auch Chelatkomplexe, die man gezielt, wie sich zeigte, durch

thermische Umsetzung der 2-Vinylphenyl- und 2-Allylphenylphosphane mit $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) im Verhältnis 1:1

erhalten kann. Hierauf wird in Kap. 5.2.2. näher eingegangen.

Es sei jetzt schon darauf hingewiesen, daß sich, wie in Kap. 5.2.1. näher ausgeführt, diese Chelatkomplexe nicht bilden, wenn cis-aktivierte Metallcarbonyle z.B. $M(CO)_4NOR$ (M=Cr, Mo; NOR=Bicyclo[2.2.1]heptadien-2.5) mit diesen Phosphanen im Verhältnis 1:1 umgesetzt werden.

5.2.1. Komplexe des Typs $M(CO)_4L_2$

Bei der zuletzt erwähnten Reaktion entstehen keine Chelatkomplexe, sondern lediglich die disubstituierten Carbonyle des Typs $M(CO)_4L_2$. Diese ließen sich in entsprechend besseren Ausbeuten dann erhalten, wenn man die cis-aktivierten Komplexe $M(CO)_4NOR$ (M=Cr, Mo) mit Vinyl- bzw. Allylaminophosphanen L im Verhältnis 1:2 nach

$$M(CO)_4(NOR) + 2\,(L) \longrightarrow \underset{\text{cis u. trans}}{M(CO)_4(L)_2} + NOR \qquad \text{Gl.18}$$

umsetzte. Für die Substitution im $M(CO)_4(NOR)$ wird im Falle des Molybdäns [199-201] ein S_N2-Mechanismus vorgeschlagen. Hierbei sollten ausschließlich cis-disubstituierte Produkte resultieren. Was nun die Substitution am entsprechenden Chromkomplex $NORCr(CO)_4$ betrifft, so hat man hier bis jetzt nur einen S_N1-Mechanismus [198, 202] beobachtet, der auf Grund seines fünffach koordinierten Übergangszustandes zur Bildung gleicher Anteile von cis- und trans-disubstituierten Produkten führt.

Im Falle der Umsetzung gemäß Gl.18 bilden sich jedoch nicht nur cis-, sondern auch die trans-disubstituierten Komplexe, letzter überwiegen sogar im Falle des Chroms.

Die Ursache hierfür könnte zum einen in der Größe des Zentralatomes liegen, zum anderen auf der sterischen Wechselwirkung der Aminogruppen am Phosphor [198] beruhen, die möglicherweise noch durch die elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare am Stickstoff erhöht wird.

Tab. 17 faßt die Daten der Komplexe $M(CO)_4L_2$ zusammen. Die Komplexe $M(CO)_4L_2$ sind hellgelbe, kristalline Festkörper, die sich beim Schmelzen zersetzen und sich gut in Ligroin oder Aromaten lösen. Ihre Lösungen in $CHCl_3$ zersetzen sich innerhalb einiger Stunden.

Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren zeigen jeweils Singuletts und zwar, wie erwartet, tieffeldverschoben im Vergleich zum freien Phosphan. Die Größe der Verschiebung nimmt dabei mit steigendem Atomgewicht des Metalls ab.

Die IR-Spektren der Komplexe $M(CO)_4L_2$ weisen die charakteristischen Absorptionsbanden der vinylischen und allylischen Gruppe in unveränderter Lage zum freien Phosphan auf.
Aus der Anzahl der Banden im CO-Streckschwingungsbereich kann auf die Konfiguration im Komplex geschlossen werden [168, 203]. Die Konfiguration ist in Tab. 17 mitangegeben.
Bei den beiden trans-Komplexen erscheinen jedoch im CO-Streckschwingungsbereich mehr Banden, als man für Carbonylkomplexe mit D_{4h}-Symmetrie erwartet. Dies läßt sich dadurch erklären, daß zum einen der Ligand nicht mehr als punktförmig betrachtet werden kann und somit die exakt koplanare Stellung der vier äquatorialen CO-Gruppen aufgehoben ist [204, 205], zum anderen, daß die trans-ständigen Liganden selber keine vierzählige Drehachse aufweisen. Dadurch verliert das Alternativ-Verbot (IR - Raman) seine Gültigkeit, und verbotene Banden gewinnen geringe Intensitäten.

Tab.17: Daten der Komplexe $M(CO)_4L_2$ 19 - 22

* in n-Pentan

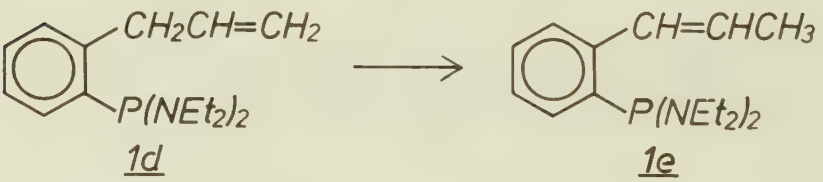
	L	M	Schmp.	∂_P [ppm]*	ν_{CO} [cm-1]*	Konfig.
19	$AllP(NEt_2)_2$	Cr	90°C	173,70	2069w 1930w 1880vs	trans
20a	Vi_2PNEt_2	Cr	44°C	105,20 118,30	2010s 1940m 1918s 1890vs	cis/trans
20b	All_2PNEt_2	Cr	43°C	126,80	1930m 1875vs	trans
21	$AllP(NEt_2)_2$	Mo	82°C	134,80 148,00	2070w 2015w 1940s 1887vs	cis/trans
22a	Vi_2PNEt_2	Mo	60°C	84,50	2030s 1935s 1915s	cis
22b	All_2PNEt_2	Mo	58°C	85,30	2020s 1945m 1920vs	cis

In den EI-Massenspektren tritt das Molekülion in einer Intensität von 1-5% auf. Bei allen Verbindungen fanden sich Peaks für m/e=M$^+$-112, d.h. Abspaltung der vier Carbonylgruppen aus dem Molekülion. Daneben unterliegt der Metall-Phosphan-Rest einer Fragmentierung, denn die Spektren enthalten auch den Molekülpeak und das Zerfallsmuster des freien Liganden. Basispeak ist in allen Fällen ein Fragment des freien Aminophosphans.

5.2.2. Chelatkomplexe $M(CO)_4L$ mit Alkenylphosphanen L

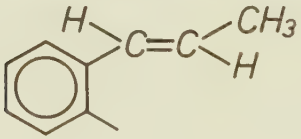
Phosphane mit 2-Vinylphenyl- und 2-Allylphenylgruppen reagieren, wie bereits in Kap. 5.2. kurz erwähnt, bei der thermischen Umsetzung mit Metallhexacarbonylen $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) in Toluol zu Chelatkomplexen.

Dabei tritt im Falle des Liganden 1d innerhalb der Seitenkette eine Isomerisierung Allyl⟶Propenyl ein,

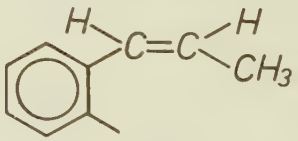


1d 1e

die in den Komplexen dann zu E- und Z-Isomeren führt.



E-Form



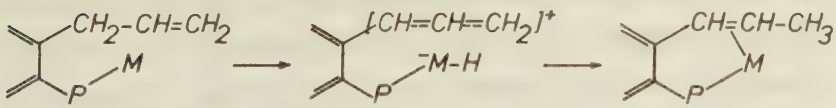
Z-Form

Diese Umlagerung stellt im nicht komplexierten Phosphan eine 1,3-sigmatrope Wasserstoffverschiebung dar, die antarafacial verlaufen sollte. Sie wurde jedoch bis jetzt nicht beobachtet [206, 207], da der Übergangszustand sterisch hochgespannt ist und somit die geometrischen Anforderungen den Prozeß verhindern.
Daß die Verschiebung hier stattfindet, hängt offensichtlich mit der Komplexbildung zusammen, denn bei komplexierten Allylverbindungen wurde sie bereits verschiedentlich beschrieben.

So wurden vor einiger Zeit Chelatkomplexe untersucht [208-218], die ausschließlich tertiäre Phosphane PR_2R^* (R^* =Alkenyl) als Liganden enthielten. Koordinationszentren waren vor allem Metalle der ersten, siebten und achten Nebengruppe in ihren gängigen Wertigkeitsstufen. Auch hier ging mit der Koordination einer Allylgruppe eine Isomerisierung zum Propenylrest einher. Kontrollexperimente, bei denen die Isomerisierung des Phosphans unter Verwendung basischer Katalysatoren vor der Komplexbildung durchgeführt wurde, erhärteten diesen Befund. Später ersetzte man Phosphor durch Arsen oder Stickstoff und stellte darüberhinaus einige Komplexe auch mit Metallen der sechsten Nebengruppe her [174, 184, 219-227]. Auch hier dienten als Liganden nur tertiäre Verbindungen R_2R^*E (E=As, N).

Ein Mechanismus für die Isomerisierung komplexgebundener Allylverbindungen wurde bisher in der Literatur noch nicht angegeben. Wir möchten hier folgenden Ablauf in Betracht ziehen:

Das Metall fungiert kurzzeitig als Hydridakzeptor. Somit liegt ein Allylkation vor, das sich durch Delokalisation stabilisiert.



Bei der nachfolgenden Hydridübertragung auf das Kation verschiebt sich die Doppelbindung, wobei ein stabiler

Chelatkomplex mit 5-6-Ringgliedern entsteht.

Theoretisch von Interesse bei all diesen Komplexen ist die Lage der beiden Kohlenstoffatome der olefinischen Gruppe innerhalb des Koordinationsoktaeders. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten:

die olefinische Gruppe befindet sich parallel zur Metall-Phosphor-Bindung oder durch 90°-Rotation um die eigene Koordinationsachse senkrecht dazu (Abb. 7).

Abb. 7: Lage der olefinischen Gruppe im Koordinationsoktaeder

Röntgenstrukturuntersuchungen an $[Me_2PCH_2CH_2CH{=}CH_2]Mo(CO)_4$ und $[2\text{-}MeCH{=}CH\text{-}C_6H_4PPh_2]Mo(CO)_4$ zeigen, daß beide Formen im Kristall auftreten [178, 213, 219]. In Lösung jedoch kann sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Rotameren einstellen [178, 215, 220].

Das Vorliegen von Rotationsisomeren erkennt man an zusätzlichen Banden im CO-Streckschwingungsbereich des IR-Spektrums. Auch bei den von uns synthetisierten Verbindungen 23-25, deren Daten in Tab. 18 zusammengestellt sind, treten in einigen Fällen zusätzlich schwächere Absorptionsbanden auf. Eine Kristallstrukturuntersuchung wurde durch Schwierigkeiten bei der Kristallzucht verhindert.

Tab.18: nach dem thermischen Verfahren hergestellte Komplexe $M(CO)_4L$ 23 -25 sowie $(2\text{-ProPH})P(NEt_2)_2Cr(CO)_5$ 17g (* in n-Pentan)

	L	M	Schmp.	ν_{CO} [cm^{-1}]*	$\nu_{C=C}$ [cm^{-1}]*
17g	$(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2$	Cr	82°C	2060s 2010s 1940vs	1640w
23a	$StyP(NEt_2)_2$	Cr	56°C	2060w 1990w 2010s 1925vs	1510w
23b	$StyPCl_2$	Cr	50°c	2030m 1915s 1975sh 1895sh 1930s	1580w
24a	$StyP(NEt_2)_2$	Mo	49°C	2025s 1935s 1915s	1515w
24b	$(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2$	Mo	79°C	2070w 1935s 2025s 1910s 1950sh 1895sh	1510w
25a	$StyP(NEt_2)_2$	W	48°C	2060w 1935s 2030s 1910s	1490w,b
25b	$(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2$	W	90°C	2070w 1920vs 2020s 1890sh 1980w	1505w

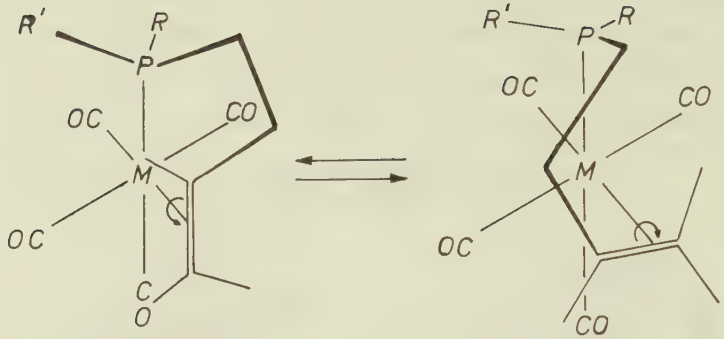


Abb. 8: Rotationsisomere der Chelatkomplexe

Die Chelatkomplexe $M(CO)_4L$ mit cis-Konfiguration besitzen C_S-Symmetrie hinsichtlich der $M(CO)_4$-Gruppe und haben daher drei mögliche Carbonylschwingungen, die zu den Rassen A_1 (2 Schwingungen) und E gehören.

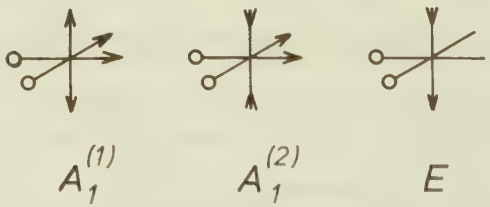


Abb. 9: CO-Valenzschwingungen bei Komplexen $M(CO)_4L$

Diese drei Schwingungen sind IR-aktiv und den intensivsten Banden zuzuordnen. Daß schwächere Banden, manchmal allerdings nur als Schulter, erscheinen, kann nun, wie bereits erwähnt, durch eine Rotationisomerie bedingt sein oder aber auch eine Folge der

Symmetrieerniedrigung des Moleküls durch den voluminösen Liganden.

Die Koordination der olefinischen Gruppe macht sich außerdem in einer Verschiebung der C=C-Valenzschwingung bemerkbar [228], die im freien Liganden $StyP(NEt_2)_2$ bei 1630 cm^{-1} liegt und in den Chelatkomplexen zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist (siehe Tab.18). Die Verschiebung gegenüber dem freien Liganden beträgt beim Wolfram(0)-Komplex $StyP(NEt_2)_2W(CO)_4$ 25a 140 cm^{-1} , beim Chrom(0)-Komplex $StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_4$ 23a 120 cm^{-1} und beim Molybdän(0)-Komplex $StyP(NEt_2)_2Mo(CO)_4$ 24a 115 cm^{-1} . Betrachtet man diese Differenz als ein Maß für die Metall-Olefin-Bindungsstärke, so findet man auch hier eine gute Übereinstimmung mit der schon bekannten Reihenfolge W>Cr>Mo, ermittelt aus den M-C-Kraftkonstanten einer Reihe von Metall(0)-Olefinkomplexen [228].

Bestimmt man die chemischen Verschiebungen ∂p für die Chelatkomplexe 23-25 und vergleicht sie mit den Werten des freien Liganden sowie des entsprechenden "Nichtchelat"komplexes

RPX_2	$RPX_2M(CO)_5$	$RPX_2M(CO)_4$
L	$M(CO)_5L$	$M(CO)_4L$,

so können folgende Größen gebildet werden:

$\Delta K1$ = ∂p(monokoord. Ligand in $M(CO)_5L$) - ∂p(freier Ligand)

$\Delta K2$ = ∂p(Chelatkomplex) - ∂p(freier Ligand)

ΔR = ∂p(Chelatkomplex) - ∂p(monokoord. Ligand in $M(CO)_5L$)

= $\Delta K2 - \Delta K1$

Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 19 und 20 zusammengestellt.

Tab. 19 : ∂P [ppm] für L, $M(CO)_5L$ und $M(CO)_4L$ (M=Cr, Mo, W)
(15% in Toluol)

	$StyP(NEt_2)_2$	$StyPCl_2$	$(2\text{-}ProPh)P(NEt_2)_2$
L	93,5	162,6	93,5
$Cr(CO)_5L$	139,3	208,4	139,6
$Cr(CO)_4L$	157,6	152,5	
$Mo(CO)_5L$	120,8		121,4
$Mo(CO)_4L$	139,9		140,2 / 138,6
$W(CO)_5L$	103,5	128,3	
$W(CO)_4L$	122,5		123,3

Tab. 20 : für die Verbindungen berechnete Größen $\Delta K1$, $\Delta K2$ und ΔR

L	M	$\Delta K1$	$\Delta K2$	ΔR
$StyP(NEt_2)_2$	Cr	45,8	64,1	18,3
$StyPCl_2$	Cr	45,8	-10,1	-55,9
$StyP(NEt_2)_2$	Mo	27,3	46,4	19,1
$(2\text{-}ProPh)P(NEt_2)_2$	Mo	27,9	46,7 45,1	18,8 17,2
$StyP(NEt_2)_2$	W	10,0	29,0	19,0
$(2\text{-}ProPh)P(NEt_2)_2$	W		29,8	

Für die Aminophosphanverbindungen sind sämtliche $\Delta K1$, $\Delta K2$ und ΔR positiv, und dabei hat ΔR für alle Chelatkomplexe die gleiche

Größenordnung (17-19 ppm) unabhängig von Metallzentrum. Lediglich für $StyPCl_2Cr(CO)_4$ 23b beobachtet man negative Werte.

Diesen Einfluß der Chelatbindung auf die chemische Verschiebung führen einige Autoren auf die durch Delokalisation über den gesamten Ring verteilte Elektronendichte zurück. Andere hingegen machen dafür die verminderte Beweglichkeit des Ringes und damit vorzugsweise sterische Faktoren verantwortlich [229]. Eine umfassende Erklärung für dieses Phänomen kann jedoch nicht gegeben werden, da befriedigende Modellvorstellungen unter Berücksichtigung aller Faktoren bisher noch nicht entwickelt wurden.

Einige der für die Ermittlung von Δ_K und Δ_R erforderlichen Referenzverbindungen ($(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2$ und Pentacarbonylkomplex $Mo(CO)_5L$) konnten nicht in Substanz erhalten werden, sondern sie wurden nur in Lösung spektroskopisch identifiziert. Dabei ergaben sich folgende chemische Verschiebungen ∂_P [ppm]: $(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2$ 93,5; $StyP(NEt_2)_2Mo(CO)_5$ 120,8; $(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2Mo(CO)_5$ 121,4. Alle anderen benötigten Werte wurden den Tabellen 4, 11 und 15 entnommen.

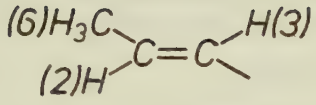
Die Ermittlung der ∂_P-Werte für die Verbindungen $Mo(CO)_5L$ war deshalb möglich, da nach spektroskopischen Befunden zufolge bei der Bildung des Chelatkomplexes $Mo(CO)_4L$ neben diesem stets etwas $Mo(CO)_5L$ entstand, das sich dann im weiteren Reaktionsverlauf in $Mo(CO)_4L$ umwandelte. Eine Isolierung des $Mo(CO)_5L$ gelang jedoch nicht. Im Falle der Wolframverbindungen entstand bei der

thermischen Umsetzung ausschließlich $W(CO)_4L$, die Zwischenstufe des $W(CO)_5L$ wurde hier spektroskopisch nicht beobachtet.

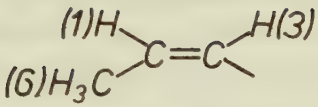
Anders bei den Chromkomplexen: Zuerst bildet sich $Cr(CO)_5L$ und in einem zweiten Schritt dann der Chelatkomplex $Cr(CO)_4L$. Beim Liganden (2-ProPh)$P(NEt_2)_2$ 1e stellt sich sogar ein Gleichgewicht zwischen Tetracarbonyl- $Cr(CO)_4L$ und Pentacarbonylkomplex $Cr(CO)_5L$ ein -im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum erkennbar an den Signalen bei 162,9 ppm für $Cr(CO)_4L$ und 140,9 ppm für $Cr(CO)_5L$ -, aus dem durch Chromatographie und Tieftemperaturkristallisation jedoch nur $Cr(CO)_5L$ 17g abgetrennt werden konnte.

Die Fixierung der olefinischen Seitenkette am Metall(0)-Zentrum ist auch im ^1H-NMR-Spektrum durch Veränderungen in der chemischen Verschiebung ihrer Protonen und den Kopplungskonstanten untereinander und zum Phosphor gut erkennbar. Tab. 21-23 fassen die spektralanalytischen Ergebnisse zusammen. In den Tabellen sind als Bezugsgrößen die Daten der nichtkoordinierten Verbindungen Sty$P(NEt_2)_2$ 1c und StyPCl_2 8c sowie der nichtchelatisierten Komplexe Sty$P(NEt_2)_2Cr(CO)_5$ 17b, Sty$PCl_2Cr(CO)_5$ 17d und (2-ProPh)$P(NEt_2)_2Cr(CO)_5$ 17g mitaufgeführt.

Die bisher verwandte Bezeichnungsweise für die Vinylprotonen (vgl. Kap. 2.3.3) wird beibehalten, ergänzend folgt für die bisher noch nicht behandelte Propenylgruppe folgende Indizierung:



E-Form



Z-Form

Die bei der Koordination auftretende Isomerisierung der Allylseitenkette zur Propenylgruppe ist im ^{1}H-NMR-Spektrum durch das im typischen Verschiebungsbereich von Methylgruppen zu beobachtende Multiplett für die Protonen H(6) erkennbar. Das Vorliegen von E- oder Z-Form innerhalb der Propenylgruppe ist aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstante $^3J_{HH}$ herleitbar [77]. Aus dem Intensitätsvergleich der zugehörigen Gruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum kann bei unterschiedlicher Konzentration und damit Intensität auch eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Formen im ^{31}P-NMR-Spektrum vorgenommen werden. Dadurch konnten (2-ProPh)P(NEt$_2$)$_2$Cr(CO)$_5$ 17g und (2-ProPh)P(NEt$_2$)$_2$W(CO)$_4$ 25b als E-Isomer identifiziert werden, während bei (2-ProPh)P(NEt$_2$)$_2$Mo(CO)$_4$ 24b eine 1/1-Mischung aus E- und Z-Isomer vorliegt.

Die Koordination der Doppelbindung am Metall(0)-Zentrum bewirkt, wie aus Tab. 21 zu entnehmen ist, bei allen olefinischen Protonen eine Hochfeldverschiebung von etwa 2 ppm im Vergleich zum freien Phosphan als auch zum entsprechenden Nichtchelatkomplex.

Die Größe der Hochfeldverschiebung ist dabei unabhängig vom Metallzentrum, wie ein Vergleich bei den Chelatkomplexen des $StyP(NEt_2)_2$ mit den Metallen der sechsten Nebengruppe zeigt. Diese Hochfeldverschiebung wird außerdem durch die Substituenten am Phosphor (Vergleich Cl mit NEt_2) nicht beeinflußt.

Tab. 21: ∂_H-Werte im Bereich der olefinischen Protonen

		H(1)	H(2)	H(3)	H(6)
1c	$StyP(NEt_2)_2$	5,10	5,53	7,36	
17b	$StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_5$	5,19	5,56	7,56	
23a	$StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_4$	3,35	3,14	4,99	
24a	$StyP(NEt_2)_2Mo(CO)_4$	3,35	3,10	5,12	
25a	$StyP(NEt_2)_2W(CO)_4$	3,37	3,10	5,12	
17g	$(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2Cr(CO)_5$		5,73	7,50	1,53
24b	$(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2Mo(CO)_4$	4,61	4,45	5,48 5,76	1,90 1,83
25b	$(2\text{-ProPh})P(NEt_2)_2W(CO)_4$		4,06	5,07	2,13
8c	$StyPCl_2$	5,15	5,41	7,17	
17d	$StyPCl_2Cr(CO)_5$	5,28	5,46	7,54	
23b	$StyPCl_2Cr(CO)_4$	2,94	2,58	4,67	

Von den H-H-Kopplungskonstanten innerhalb der olefinischen Seitenkette werden nur die vicinalen Kopplungen $^3J_{13}$ und $^3J_{23}$ merklich verändert. Durch die Koordination wird die

Elektronendichte der Doppelbindung vermindert, und somit verringert sich der von der Elektronendichte abhängige Betrag der

Tab. 22: J_{HH}-Werte [Hz] im Bereich der olefinischen Protonen

		J_{12}	J_{13}	J_{23}
1c	$StyP(NEt_2)_2$	1,59	10,86	17,33
17b	$StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_5$	1,46	10,97	17,33
23a	$StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_4$	0,59	9,39	13,20
24a	$StyP(NEt_2)_2Mo(CO)_4$	1,00	8,50	13,31
25a	$StyP(NEt_2)_2W(CO)_4$	0,60	9,53	13,21
8c	$StyPCl_2$	0,98	10,96	17,09
17d	$StyPCl_2Cr(CO)_5$	0,98	10,74	16,85
23b	$StyPCl_2Cr(CO)_4$	0,90	9,28	13,18

		J_{13}	J_{23}	J_{16}	J_{26}	J_{36}
17g	(2-ProPh)$P(NEt_2)_2Cr(CO)_5$		15,26		6,59	
24b	(2-ProPh)$P(NEt_2)_2Mo(CO)_4$	10,19	13,40	6,43	5,95	0,75 1,00
25b	(2-ProPh)$P(NEt_2)_2W(CO)_4$		12,51		5,94	

Kopplungskonstanten [167, 229] im Falle von $^3J_{13}$ um ca. 1,5 Hz und bei $^3J_{23}$ um 3-4 Hz.

Im Vergleich zu den entsprechenden Pentacarbonylkomplexen, bei denen im Bereich der olefinischen Protonen keine P-H-Kopplung

erkennbar sind, weisen die ^{1}H-NMR-Spektren im Falle der Chelatkomplexe für alle Protonen der Seitenkette eine

Tab. 23: J_{PH}-Werte [Hz] im Bereich der olefinischen Protonen

		J_{14}	J_{24}	J_{34}	J_{64}
1c	StyP$(NEt_2)_2$	/	0,73	2,81	
17b	StyP$(NEt_2)_2Cr(CO)_5$	/	/	/	
23a	StyP$(NEt_2)_2Cr(CO)_4$	3,81	4,69	3,81	
24a	StyP$(NEt_2)_2Mo(CO)_4$	1,50	2,51	4,00	
25a	StyP$(NEt_2)_2W(CO)_4$	0,97	1,22	4,51	
17g	(2-ProPh)P$(NEt_2)_2Cr(CO)_5$		/	/	/
24b	(2-ProPh)P$(NEt_2)_2Mo(CO)_4$	1,03	0,35	4,25 6,38	1,71 2,14
25b	(2-ProPh)P$(NEt_2)_2W(CO)_4$		/	4,75	2,08
8c	StyPCl_2	/	2,69	/	
17d	Sty$PCl_2Cr(CO)_5$	/	/	/	
23b	Sty$PCl_2Cr(CO)_4$	4,88	5,49	3,05	

P-H-Kopplung auf. Hierbei zeichnen sich folgende Zusammenhänge ab, zu deren besserer Erkennbarkeit die nachfolgenden einfachen, graphischen Darstellungen (Abb. 10 und 11) dienen:

- mit steigendem Atomgewicht des Metallzentrums vergrößert sich J_{34} und verkleinern sich J_{14} und J_{24} (Abb. 10). Dabei ist der Zusammenhang zwischen J_{34} und den Atomgewichten linear, während bei J_{14} und J_{24} der Einfluß des Metalles

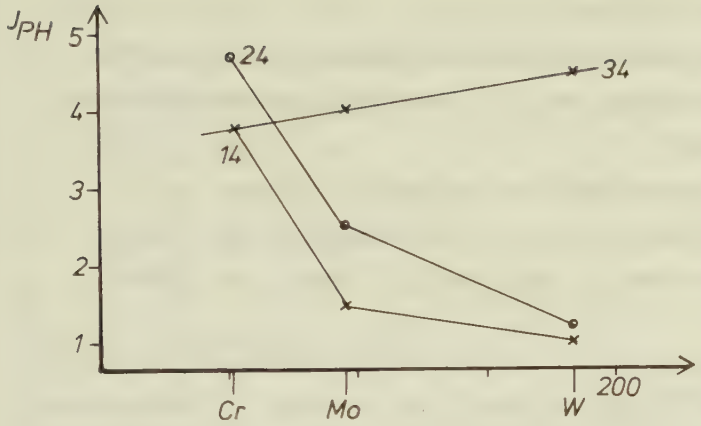


Abb.10 : Korrelation zwischen J_{PH} und dem Atomgewicht des Metalls in 23-25a

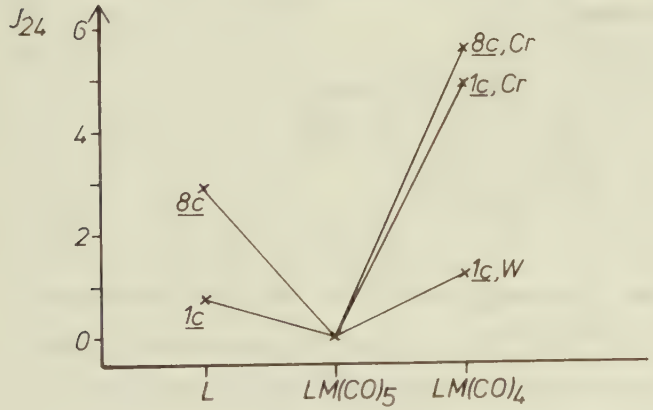


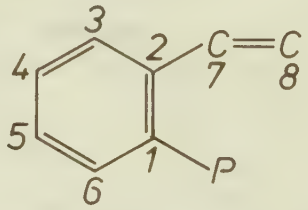
Abb.11 : Entwicklung von J_{24} in der Reihe $L-LM(CO)_5-LM(CO)_4$

uneinheitlich ist.

-bei gleichem Metallzentrum und Monokoordination des Phosphors zu $M(CO)_5L$ geht J_{24} im Vergleich zum freien Phosphan gegen Null.

-bei gleichem Metallzentrum und Chelatbildung zu $M(CO)_4L$ vergrößert sich J_{24} im Vergleich zum freien Phosphan (Abb. 11) metallabhängig, wobei gilt: Cr>Mo>W.

Daß das (2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan 1c im Komplex $StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_4$ 23a als Chelatligand vorliegt, ist auch aus dem $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum im Vergleich zum nicht chelatisierten 1c in $StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_5$ 17b herzuleiten. Für die in Tab. 24 aufgeführten chemischen Verschiebungen δ_C und Kopplungskonstanten J_{PC} gilt folgende Bezifferung:



Dabei erfolgte die Zuordnung mit Hilfe von Spinentkopplung ($^{13}C\{^1H\}$, $^{13}C\{^{31}P\}$ und $^{13}C\{^1H, ^{31}P\}$) und off-Resonanztechnik sowie durch Vergleich mit Werten des Styrols [230-232] und des Phenylbis(diethylamino)phosphans [233, 234].

Die Kohlenstoffatome 7 und 8 der Doppelbindung erfahren, wie erkennbar, durch die Koordination eine deutliche Hochfeldverschiebung um ca. 50 ppm. Außerdem zeigt sich ein fast linearer

Tab.24: ∂_C [ppm] und J_{PC}-Werte [Hz] für die 2-Vinylphenyl-Gruppe in 1c, 17b und 23a (50% in C_6D_6)

		$C_{1/2}$	$C_{1/2}$	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
∂_C	1c	140,39	140,33	126,02	127,09	127,84	130,45	137,06	112,63
	17b	139,86	139,66	127,68	130,03	128,03	130,83	136,73	115,67
	23a	141,17	148,97	125,96	128,14	129,11	127,88	87,25	67,17
J_{PC}	1c	19,86	12,50	1,47		1,47	6,62	16,91	2,00
	17b	27,12	17,95	7,87		7,87	10,83	3,94	
	23a	33,83	33,83	4,41		2,21	14,71	3,68	

Tab.25: ∂_C [ppm] und J_{PC}-Werte [Hz] für die Carbonylkohlenstoff in 17b und 23a

		CO trans	CO cis		
17b	∂_C	222,29	217,12		
	J_{PC}		13,76		
23a	∂_C	224,29	231,82	225,65	224,05
	J_{PC}	3,68	16,91	13,97	15,44

Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstanten J_{PC} bei C_1 und C_2 (im folgenden zusammengefaßt zu $C_{1/2}$) bzw. C_6 und der Elektronendichte des Phosphoratomes, die durch Koordination und Chelatbildung und damit zunehmender Delokalisation abnimmt. Dabei fällt die Vergrößerung der Kopplungskonstanten J_{PC} bei $C_{1/2}$ wesentlich stärker aus als bei C_6, denn bei $C_{1/2}$ handelt es sich um Kohlenstoffatome, die am Chelatring partizipieren.

Ein Hinweis auf die eingangs erwähnte, verdrillte Anordnung des Chelatliganden entsprechend Abb. 7 ergibt sich aus Lage und Kopplungskonstanten der Carbonylkohlenstoffatome (vgl. Tab. 25). Während im nichtchelatisierten Pentacarbonylkomplex $StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_5$ 17b für die trans- und cis-ständige CO-Gruppe erwartungsgemäß jeweils nur ein Signal (Intensität 1:4; Dublettierung durch Phosphor) gefunden wird [235-239], sind für einen cis-disubstituierten, symmetrischen Komplex $M(CO)_4L_2$ bei idealer C_{2V}-Symmetrie zwei Signale jeweils für CO-axial und CO-equatorial zu erwarten. Bei der Verbindung $StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_4$ 23a treten hingegen 4 unabhängige Signale im CO-Erwartungsbereich auf. Bei dreien davon weist die Größe der Kopplungskonstante J_{PC} auf cis-Stellung zum Phosphor hin [235, 238]. Dieser Befund ist nur durch das vollständige Fehlen von Symmetrie im Chelatkomplex (Symmetriegruppe C_S), verursacht durch die verdrillte Anordnung des Liganden $StyP(NEt_2)_2$ 1c, erklärbar.

6. Untersuchungen zum hemilabilen Charakter

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, reagieren die (2-Vinylphenyl)- und (2-Allylphenyl)aminophosphane gegenüber Metall(0)-Zentren insofern stufenweise, als primär ein Komplex $M(CO)_5L$ entsteht, bei dem L nur über den Phosphor gebunden ist. In einer zweiten Stufe kann dann die olefinische Seitenkette koordinativ fixiert werden.

Ein solches Koordinationsverhalten ist in folgendem Zusammenhang von besonderem Interesse: Zufällige Beobachtungen von Knowles, Sabachy und Vineyard [240] zeigten, daß die Anwesenheit einer ortho-ständigen Methoxygruppe in einem optisch aktiven Phosphan, das als Ligand in einem Rh(I)-Komplex fungiert, die optische Ausbeute bei der asymmetrischen Homogenhydrierung von Z-α-Acetaminozimtsäure wesentlich steigert. Ein Optimum an optischer Ausbeute gelang mit 1,2-Bis(2-methoxyphenyl-phenylphosphino)-ethan, kurz DIPAMP genannt, das als Co-Katalysator bei der Monsanto-L-DOPA-Synthese - L-DOPA ist die Abkürzung für 3,4-Dihydroxyphenylalanin, eine essentielle Aminosäure- eine entscheidende Rolle spielt [35].

Eine Reihe von Autoren hat sich in den letzten Jahren bemüht [32-34, 241, 242], die Wirkungsweise der ortho-ständigen Methoxygruppe im katalytischen Prozeß zu klären. Die derzeit vorherrschende Auffassung ist, daß die OCH_3-Gruppe als harte Lewis-Base im katalytischen Zyklus kurzzeitig stabilisierend auf koordinativ ungesättigte Zwischenstufen des Rh(I)-Oktaeders wirkt

und so die optische Induktionswirkung des koordinativ fixierten, chiralen Phosphans erhöht [35].

Ligandsysteme, die eine harte mit einer weichen Donorfunktion kombinieren, bevorzugt Sauerstoff- und Phosphordonoren, sind daher vielfältig variert und auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht worden. Für diese Klasse von Liganden ist von Th.B. Rauchfuss und J.C. Jeffrey [32-34] 1977 der Begriff "hemilabil" geprägt worden, um die Kombination von einer "fest"gebundenen Donorfunktion mit einer "leicht"abdissoziierbaren zu beschreiben.

In den hier beschriebenen Verbindungen liegt nun eine andersartige Kombination von Donorgruppen vor, nämlich der "fest"gebundene Phosphor ist hier mit einer "weichen" Base, der "leicht" abdissoziierbaren Olefingruppe kombiniert. Daß sie zu stufenweiser Koordination befähigt sind, ist im vorangegangenen Kapitel gezeigt worden. Ob aber auch reversible Reaktionen im Sinne eines hemilabilen Verhaltens möglich sind, wird am Beispiel einer Reihe ausgewählter Agenzien im folgenden näher untersucht.

Eine solche Reaktion ist die Überführung des Tetracarbonylkomplexes $M(CO)_4L$ in die Pentacarbonylverbindung $M(CO)_5L$ mittels Kohlenmonoxid. Wird z.B. eine n-Pentanlösung des Chelatkomplexes [(2- η -Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan]tetracarbonylchrom(0) 23a mit CO unter Normalbedingungen begast, so bildet sich unter rascher Aufnahme eines Moleküls CO entsprechend Gl.19 der Pentacarbonylkomplex 17b mit unidentaler Funktion des Phosphans. In diesem ist, wie spektroskopische Daten (IR, $^{31}P\{^1H\}$-NMR)

belegen, die olefinische Seitenkette nicht mehr koordinativ betätigt und nur noch die Metall-Phosphor-Bindung nachzuweisen.

$$\underset{\text{23a}}{\text{StyP(NEt}_2)_2\text{Cr(CO)}_4} \underset{\Delta}{\overset{\text{CO}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{17b}}{\text{StyP(NEt}_2)_2\text{Cr(CO)}_5} \qquad \text{Gl. 19}$$

Um sie zu spalten, benötigt man drastischere Bedingungen (CO-Überdruck, erhöhte Temperatur) [202, 243-246]. Die Rückumwandlung von 17b in 23a gemäß Gl. 19 gelingt durch mehrstündiges Erhitzen der n-Pentanlösung zum Rückfluß.

Für eine Reihe anderer Liganden wurde die stufenweise Substitution von 1c im Komplex 23a spektroskopisch untersucht.

$$\underset{\text{23a}}{\text{(L)Cr(CO)}_4} \xrightarrow{\text{D}} \underset{\text{A}}{\text{(L)DCr(CO)}_4} \xrightarrow{\text{D}} \underset{\text{B}}{\text{D}_2\text{Cr(CO)}_4} + \text{L} \qquad \text{Gl. 20}$$

Hierzu wird eine Lösung von 23a in n-Pentan bei Raumtemperatur mit stets äquimolaren Mengen des Substituenten D versetzt und das Fortschreiten der Reaktion in bestimmten Zeitabständen mittels IR- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektroskopie solange verfolgt, bis keinerlei Veränderungen mehr auftreten.

Tab. 26 und 27 fassen die Ergebnisse zusammen. Dabei sind die eingesetzten Liganden nach steigender Größe entsprechend dem Tolman´schen Kegelwinkel [247] geordnet.

Während Phosphane mit Kegelwinkeln $\Theta \leq 130°C$ zu einer vollständigen Abspaltung des komplexgebundenen Olefinteiles unter Ausbildung von cis- bzw. trans-disubstituierten Komplexen des gemischten

Typs (L)DCr(CO)$_4$ A führen, erhält man bei Phosphanen mit größeren Kegelwinkeln ein Gemisch aus Ausgangskomplex 23a, freiem Aminophosphan 1c und trans-disubstituiertem Diphosphankomplex D$_2$Cr(CO)$_4$ B.

Tab. 26: Ergebnisse der Substitutionsreaktionen bei 23a

(∂P in ppm; JPP in Hz)

D	Θ*	A	∂P L	∂P D	JPP	B	∂P
CO	95	+	139,9				
$PhPH_2$	101	+	146,3	-22,1	29,6	+	-62,2
$P(OMe)_3$	107	+	153,6	195,8	22,2		
$P(O\text{-}iPr)_3$	130	+	155,4	187,7	22,2		
PPh_3	145					+	73,7
$P(NMe_2)_3$	157					+	177,6

* Ligand Cone Angle nach Ch. A. Tolman

A = (L)DCr(CO)$_4$; B = D$_2$Cr(CO)$_4$

Tab. 27: IR-Daten bei der Substitution von 23a (* in cm^{-1})

L	νCO* A	Konf.	νCO* B	Konf.
CO	2060m, 2010w, 1940s			
$PhPH_2$	2010s, 1925s, 1890s	cis	1900s	trans
$P(OMe)_3$	2010w, 1940m, 1895vs	trans		
$P(O\text{-}iPr)_3$	2015w, 1940m, 1890vs	trans		
PPh_3			2010w, 1930m, 1880s	trans
$P(NMe_2)_3$			2060w, 1940m, 1875s	trans

Auf weiteren stöchiometrischen Zusatz der Phosphane zeigt sich für die Phosphite $P(OR)_3$ keine weitere Umsetzung, während dagegen bei $PhPH_2$ trotz des im Vergleich zu den Phosphiten kleineren Kegelwinkels der trans-disubstituierte Komplex B gebildet wird. Bei den sterisch anspruchsvollen Phosphanen PPh_3 und $P(NMe_2)_3$ führt weiterer Zusatz zur Verdrängung des $StyP(NEt_2)_2$ aus noch nicht umgesetzten 23a, so daß in der Reaktionslösung nur noch freies Aminophosphan und Diphosphankomplex $D_2Cr(CO)_4$ B vorliegen.

Um dieses Verhalten mit Hilfe des Substitutionsprinzip unter Benutzung des Tolman´schen Kegelwinkels zu erklären, war eine Kegelwinkelbestimmung für unser Aminophosphan 1c notwendig.

Hierbei zeigte sich jedoch, daß dem von Tolman vorgegebenen Modell zur Winkelbestimmung [247] Grenzen gesetzt sind, denn für 1c wurden je nach Lage der Diethylaminogruppen und der Vinylseitenkette im Zylinder Werte zwischen 150° und 180° erhalten. Berücksichtigt man außerdem die Koordination des Olefinteils, so war das Modell überhaupt nicht anwendbar. Es ist der Erfahrung nach bei Chelatliganden nur auf symmetrisch substituierte Diphosphane übertragbar.

Legt man nun den kleinsten Kegelwinkel von 150° zugrunde, so sollten alle von hier eingesetzten Liganden D das Aminophosphan 1c vollständig aus dem Komplex verdrängen, denn nach Tolman ersetzen

Liganden mit kleinerem Kegelwinkel solche mit größerem. Das widerspricht jedoch unseren Beobachtungen.

Im Falle von Komplex 23a muß daher der Einfluß der koordinativ fixierten, olefinischen Seitenkette berücksichtigt werden. Dieser äußert sich, wie NMR-spektroskopische Ergebnisse (vgl. Kap. 5.2.2) zeigen, in einer Verschiebung der Elektronendichte vom Phosphor zum Olefin und umgekehrt bei der Chelatbildung. Das heißt, die Elektronendichte verteilt sich über den gesamten Chelatring. Dieser Effekt ist naturgemäß ausgeschlossen, wenn 1c lediglich monodental über P fungiert.

Das Substitutionsverhalten des Aminophosphans 1c im Chelatkomplex 23a ist somit stark geprägt durch die Kombination von Phosphor und ortho-ständiger Vinylseitenkette. Diese Wechselwirkung zwischen nicht direkt benachbarten Gruppen wird als Proximitätseffekt bezeichnet [248] und beeinflußt, wie Untersuchungen in der organischen Chemie belegen, Grundzustandsenergien, Konformationen, spektroskopische Eigenschaften und Reaktivitäten.

Daß derartige Wechselwirkungen vorliegen müssen, zeigen darüberhinaus Beobachtungen an gewissen Monoolefinkomplexen des Typs cis-$M(CO)_4(PR_3)$(Olefin). Bei diesen wird durch zusätzliches Phosphan zunächst das Olefin substituiert und PR_3 dann verdrängt, falls dies bei Anwendung des Tolman´schen Kegelprinzips überhaupt möglich ist [249-252].

Proximitätseffekte scheinen somit für das hemilabile Verhalten eine maßgebende Rolle zu spielen. Worauf sie letztendlich

zurückzuführen sind, ist noch unklar, da Auswirkungen des aromatischen Systems auf die 1,4-n,π-Wechselwirkung beim Liganden 1c und auf die 1,4-n,n-Wechselwirkung im 1,2-Bis-(2-methoxyphenylphenylphosphino)ethan [DIPAMP] (vgl. S.85) zum Beispiel nicht auszuschließen sind.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten erfolgten unter Inertgas (Argon oder nachgereinigtem Stickstoff) in geschlossenen Apparaturen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit.

Das für die Säulenchromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0,063-0,2 mm) sowie die Dünnschichtchromatographie-Folien (Kieselgel, Fa. Merck) wurden bei Raumtemperatur ca. 24h im Vakuum getrocknet und dabei wiederholt mit Argon begast.

Die angegebenen Siede-, Schmelz- und Zersetzungspunkte (geschlossene Röhrchen) sind nicht korrigiert.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

IR : Perkin-Elmer 283
es gelten folgende Abkürzungen: s= stark, m= mittelstark, w= schwach, sh= Schulter, b= breit.

NMR: R-24B, Hitachi Perkin-Elmer, 60 MHz
HX 90R, Bruker-Physik, 90 MHz
AM 200, Bruker-Physik, 200 MHz
Bezug: TMS (^{1}H- und ^{13}C-NMR)
85%ige H_3PO_4 (^{31}P-NMR)
positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung
es gelten folgende Abkürzungen: s= Singulett, d= Dublett, t= Triplett, q= Quartett, mc= Multiplett zentriert.

MS : Varian Mat 311 A
Die Aufnahmebedingungen der EI-Spektren sind: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 60 µA, Quellentemperatur QT 180-200°C und Probentemperatur PT 30-130°C.

C, H, N-Analyse: Perkin-Elmer Analyzer 263

Die übrigen Elemente wurden wie folgt bestimmt:

Element	Aufschluß	Bestimmungsmethode
P	Parrbombe	$Mg_2P_2O_7$ grav.
S	Parrbombe	$BaSO_4$ grav.
Cl/Br	H_2O_2/KOH	$AgNO_3$ potent.
Cr	konz. HNO_3	iodometrisch
Mo	Parrbombe	Oxinat grav.
W	konz. HNO_3	Oxinat grav.

7.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

1. 2-Chlorstyrol

In Anlehnung an eine Vorschrift für 4-Chlorstyrol von J. Vietmeier [253] wurde 2-Chlorbenzylchlorid in einer Wittig-Reaktion zu 2-Chlorstyrol umgesetzt. Dieses Verfahren hat gegenüber dem von C.G. Overberger und J.H. Saunders [254] beschriebenen (Dehydratisierung von 1-(2-Chlorphenyl)ethanol-1) den Vorteil, daß die Synthese einen erheblich geringeren präparativen Aufwand erfordert und das Produkt in höherer Reinheit und besserer Ausbeute erhalten wird.

Sdp. 70-71°C/14 Torr Lit. [254] 67-69°C/3,5 Torr
Ausb. 78% 64%

Die Reinheit der Verbindung wurde NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach Zugabe von ca. 0,01% 4-tert.Butylbrenzcatechin als Stabilisator wurde 2-Chlorstyrol im Kühlschrank bei 5°C gelagert.

2. 2-Allylchlorbenzol

Nach einer Vorschrift von L.V. Interrante [174,255] wurde aus 2-Bromchlorbenzol die Grignardverbindung hergestellt und diese mit frisch destilliertem Allylbromid umgesetzt.

Sdp. 82-84°C/16 Torr Lit. [174] 60-70°C/5 Torr
Ausb. 65,5% 68%

Die Reinheit der Verbindung wurde NMR-spektroskopisch kontrolliert.

3. Grignard-Verbindungen

Vinylchlorid, 2-Chlorstyrol sowie 2-Allylchlorbenzol wurden in Anlehnung an die von J.R. Leebrick und H.E. Ramsden [256] gegebenen Vorschrift in die entsprechenden Grignardverbindungen überführt.
Zur Darstelllung von Allylmagnesiumbromid diente die Vorschrift von O. Grummitt [257].

Nach Abtrennung von überschüssigem Magnesium und acidimetrischer Gehaltsbestimmung wurden die Lösungen dieser Verbindungen, ca. 0,2 molar in THF bzw. Ether, für die weiteren Umsetzungen verwandt.

4. Diethylaminodichlorphosphan

Die Darstellung erfolgte aus PCl_3 und Diethylamin nach K. Issleib und W. Seidel [47].

Sdp.	72-74°C/20 Torr	Lit. [47]	78°C/23 Torr
Ausb.	78%		76%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=162

5. Bis(diethylamino)chlorphosphan

Bis(diethylamino)chlorphosphan wurde aus PCl_3 und Diethylamin nach einer von K. Koch [43, 258] modifizierten Vorschrift hergestellt.

Sdp.	53-55°C/0,05 Torr	Lit. [43]	61-62°C/0,2 Torr
Ausb.	60%		79%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=154

7.3. Darstellung der Aminophosphane 1 und 2

Allgemeine Vorschrift:
Zu einer Lösung von 200 mmol Alkenylmagnesiumhalogenid in 500 ml THF (Ether) tropft man bei -25°C 42,1g (200 mmol) Bis(diethylamino)chlorphosphan bzw. 17,4g (100 mmol) Diethylaminodichlorphosphan und beläßt das Reaktionsgemisch noch 1h unter ständigem Rühren bei dieser Temperatur. Anschließend versetzt man tropfenweise mit 150 ml Dioxan und filtriert über ein Schlenkrohr das hierbei ausgefällte Magnesiumhalogenid-Dioxanat ab. Das Filtrat wird bei Raumtemperatur eingeengt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Allylbis(diethylamino)phosphan 1b

Sdp. 47°C/0,1 Torr — Ausb. 62%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=85,9 (pur) — EI-MS: m/e=216 (45%) $[M]^+$

$C_{11}H_{25}N_2P$ (216,3)

	C	H	N	P
ber.	61,08	11,65	12,95	14,32
gef.	61,31	11,91	12,76	14,29
	61,51	11,98	12,61	14,37

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan 1c

Sdp. 81-82°C/0,05 Torr — Ausb. 66%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=93,5 (pur) — EI-MS: m/e=278 (7,6%) $[M]^+$

$C_{16}H_{27}N_2P$ (278,4)

	C	H	N	P
ber.	69,03	9,78	10,06	11,13
gef.	68,55	9,97	10,01	11,22
	68,86	9,96	10,30	11,20

(2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphan 1d

Sdp. 81-82°C/0,01 Torr — Ausb. 62%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=92,2 (pur) — EI-MS: m/e=292 (2%) $[M]^+$

$C_{17}H_{29}N_2P$ (292,4)

	C	H	N	P
ber.	69,83	10,00	9,58	10,59
gef.	69,76	10,39	9,29	10,50
	69,52	10,40	9,81	10,57

Divinyldiethylaminophoshan 2a

Sdp. 34°C/3 Torr — Lit. [48] 34°C/3 Torr

Ausb. 50% — 52,9%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=52,5 (pur)

Diallyldiethylaminophosphan 2b

Sdp. 44°C/0,1 Torr — Ausb. 50%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=52,7 (pur) — EI-MS: m/e=185 (12,5%) $[M]^+$

$C_{10}H_{20}NP$ (185,4)

ber.	C 64,84	H 10,88	N 7,56	P 16,72
gef.	64,76	10,74	7,67	16,68
	64,01	10,75	7,46	16,65

7.4. Darstellung der Aminophosphanderivate 3 - 7

Allgemeine Darstellungsvorschrift fur die Phosphansulfide 3:
7,2 mmol Aminophosphan 1 in 30 ml Toluol werden mit 0,23g (7,2 mmol) Schwefel versetzt. Die Mischung wird 0,5h bei Raumtemperatur gerührt und dann 2h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Toluols wird der Rückstand entweder destilliert oder aus n-Pentan umkristallisiert.

Allylbis(diethylamino)phosphansulfid 3b

Sdp. 88-90°C/0,01 Torr — Ausb. 64%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=79,7 (pur) — EI-MS: m/e=248 (11%) $[M]^+$

$C_{11}H_{25}N_2PS$ (248,4)

ber.	C 53,19	H 10,15	N 11,28	P 12,47	S 12,91
gef.	52,99	10,43	11,40	12,18	12,90
	52,98	10,42	11,37	12,39	12,83

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphansulfid 3c

Schmp. 85°C — Ausb. 72%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=72,6 (10% in Toluol) — EI-MS: m/e=310 (2%) $[M]^+$

$C_{16}H_{27}N_2PS$ (310,4)

ber.	C 61,90	H 8,77	N 9,02	P 9,98	S 10,33
gef.	61,50	8,64	8,84	10,56	10,46
	61,42	8,81	8,84	10,58	10,35

(2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphansulfid 3d

Schmp. 56°C Ausb. 60%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=73,1 (10% in Toluol) EI-MS: m/e=324 (6%) $[M]^+$

$C_{17}H_{29}N_2PS$ (324,5)

ber.	C 62,93	H 9,01	N 8,63	P 9,55	S 9,88
gef.	62,95	9,33	8,51	9,82	9,79
	62,84	9,26	8,57	9,37	9,95

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Phosphanoxide 4:

7,2 mmol Aminophosphan 1 in 30 ml Toluol werden bei 0°C tropfenweise mit 1,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Man beläßt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren während 2h bei dieser Temperatur, trennt sodann die organische Phase ab und trocknet sie über $MgSO_4$. Nach Abdampfen des Toluols wird der Rückstand destilliert.

Allylbis(diethylamino)phosphanoxid 4b

Sdp. 80-81°C/0,01 Torr Ausb. 66%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=31,9 (pur) EI-MS: m/e=232 (7%) $[M]^+$

$C_{11}H_{25}N_2OP$ (232,3)

ber.	C 56,87	H 10,85	N 12,06	P 13,33
gef.	56,42	10,84	11,85	13,07
	56,52	10,91	11,79	12,97

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphanoxid 4c

Ausb. 94%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=27,8 (pur) EI-MS: m/e=294 (10%) $[M]^+$

$C_{16}H_{27}N_2OP$ (294,4)

ber.	C 65,28	H 9,25	N 9,52	P 10,52
gef.	65,39	9,54	9,49	10,37
	65,64	9,46	9,56	10,38

(2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphanoxid 4d

Ausb. 77%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=28,1 (pur) EI-MS: m/e=308 (15%) $[M]^+$

$C_{17}H_{29}N_2OP$ (308,4)

ber.	C 66,21	H 9,48	N 9,08	P 10,04
gef.	66,13	9,36	8,80	9,77
	65,83	9,27	8,88	9,84

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)bromophosphoniumtribromid

$[Sty(NEt_2)_2PBr]^+Br_3^-$ 5

7,2 mmol 1c in 50 ml n-Pentan werden bei 0°C mit 2,31g (14,4 mmol) Brom in 20 ml n-Pentan versetzt. Es bildet sich ein intensiv gelber Niederschlag, der abfiltriert und aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert wird.

Zers. bei ca. 170°C Ausb. 51%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=42,7 (10% in CH_2Cl_2)

Λ_c=21,7 $\Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$ (0,01 mol/l, CH_2Cl_2, 25°C)

$C_{16}H_{27}Br_4N_2P$ (597,9)

ber.	$Br_{ges.}$ 53,45	P 5,98	Br_2* 26,72	
gef.	53,37	5,85	26,48	
	53,27	5,89	26,53	

*Das Brom der Oxidationsstufe 0 in Br_3^- wurde iodometrisch nach einer von W. Kuchen und K. Strolenberg angegebenen Methode bestimmt [259].

1-(Diphenylthiophosphoryl)-2-(2-(bis(diethylamino)thiophosphoryl)phenyl)ethan 6

3,6 mmol 1c und 3,6 mmmol Diphenylphosphan werden 80h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Toluol und 2,3g (7,2 mmol) Schwefel wird 2h zum Rückfluß erhitzt. Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert.

Schmp. 74°C Ausb. 63%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=67,3 $(NEt_2)_2P(S)$- (10% in Toluol)

37,5 $Ph_2P(S)$-

EI-MS: m/e=528 (2%) $[M]^+$

$C_{28}H_{38}N_2P_2S_2$ (528,7)

ber.	C 63,61	H 7,24	N 5,30	P 11,72	S 12,13
gef.	63,22	7,40	5,01	12,02	12,35
	63,53	7,24	5,18	11,93	12,12

(2-Vinylphenyl)phosphonigsäure 7

10 mmol 1c werden in 36 ml Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt. Man beläßt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren während 1h bei dieser Temperatur, engt die Lösung ein und filtriert den Festkörper ab. Er wird im Vakuum über Sicapent getrocknet.

Schmp. 63°C Ausb. 69%

^{31}P-NMR: δ_P=23,3 (10% in $CDCl_3$)

$^1J_{PH}$=569,7 Hz; $^2J_{PH}$=14,8 Hz

^{1}H-NMR: δ_H= 8,1 d; 5,5 q; 13,5 d; 7,5 mc

EI-MS: m/e=168 (76%) $[M]^+$

$C_8H_9O_2P$ (168,1)

ber.	C 57,15	H 5,40	P 18,42
gef.	57,03	5,53	18,35
	57,31	5,59	18,29

Säureäquivalentgewicht: 169,4

7.5. Darstellung der Halogenphosphane 8, 10 und 13

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Chlorphosphane 8:

Auf 50 mmol Aminophosphan 1 in 250 ml Ligroin [30-50°C] kondensiert man bei -95°C 9,1g (250 mmol) Chlorwasserstoff. Die Mischung rührt man zunächst während 3h bei -90°C und erwärmt sie sodann langsam auf Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren des Diethylaminhydrochlorid engt man das Filtrat bei Raumtemperatur ein und fraktioniert den Rückstand im Vakuum über eine 10cm-Spiegelvigreuxkolonne.

Vinyldichlorphosphan 8a

Sdp. 104°C Lit. [37,39] 104°C

Ausb. 30% 50%

^{31}P{^{1}H}-NMR: δ_P=158 (pur)

Allyldichlorphosphan 8b

Sdp. 52°C/46 Torr — Lit. [41] 52°C/46 Torr
Ausb. 65% — 35%
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=182,2 (pur)

(2-Vinylphenyl)dichlorphosphan 8c

Sdp. 62°C/0,1 Torr — Ausb. 75%
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=162,2 (pur) — EI-MS: m/e=204 (50%) $[M]^+$

$C_8H_7Cl_2P$ (205,0)

ber.	C 46,87	H 3,44	Cl 34,58	P 15,11
gef.	46,87	3,50	34,39	15,03
	46,86	3,49	34,43	15,00

(2-Allylphenyl)dichlorphosphan 8d

Sdp. 68°C/0,1 Torr — Ausb. 65%
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=161,8 (pur) — EI-MS: m/e=218 (1%) $[M]^+$

$C_9H_9Cl_2P$ (219,1)

ber.	C 49,35	H 4,14	Cl 32,37	P 14,14
gef.	49,26	4,39	32,55	14,03
	49,31	4,36	32,18	14,02

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Bromphosphane :

Auf 50 mmol Aminophosphan 1 in 250 ml Ligroin [30-50°C] kondensiert man bei -80°C 20,2g (250 mmol) Bromwasserstoff. Die Mischung wird 3h bei -80°C gerührt und sodann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene Diethylaminhydrobromid wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingeengt und der Rückstand entweder fraktioniert oder aus Ligroin [60-80°C] umkristallisiert.

Vinyldibromphosphan 10a

Sdp. 60°C/20 Torr — Lit. [36, 41] 55°C/13 Torr
Ausb. 30% — 34%
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=148,6 (pur)

(2-Allylphenyl)dibromphosphan 10d

Sdp. 82°C/0,01 Torr — Ausb. 60%
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=153,7 (pur) — EI-MS: m/e=308 (1%) $[M]^+$

C_9HgBr_2P (307,9)

ber.	C 35,10	H 2,95	Br 51,89	P 10,06
gef.	35,48	3,15	51,53	9,89
	35,41	3,09	51,55	9,93

1,3-Dibrom-2,3-Dihydro-Benzo[b]phosphol 13

Setzt man das Aminophosphan 1c wie oben angegeben mit HBr um, so erhält man einen öligen Rückstand, der in wenig Ligroin [60-80°C] gelöst und über Nacht bei 0°C belassen wird. Hierbei fallen farblose Kristalle aus, die abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet werden.

Schmp. 69-71°C Ausb. 86%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=81,8 (10% in $CDCl_3$) EI-MS: m/e=294 (6%) $[M]^+$

$C_8H_7Br_2P$ (293,9)

ber.	C 32,69	H 2,40	Br 54,37	P 10,54
gef.	32,51	2,65	54,30	10,62
	32,43	2,66	54,75	10,49

7.6. Darstellung des Phosphans 12b und der Cyclophosphane 14 - 16

(2-Allylphenyl)phosphan 12b

10 mmol 8d in 20 ml Ether werden unter Eiskühlung tropfenweise zu 0,23g (6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Ether gegeben. Man erhitzt 1h zum Rückfluß und tropft dann 10 ml Wasser hinzu. Nach Trennung der Phasen werden die Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet. Der Ether wird abgezogen und die verbliebene Flüssigkeit 2h evakuiert.

Ausb. 78%

^{31}P-NMR: δp=-133,7 (pur) $^1J_{PH}$=200,2 Hz

EI-MS: m/e=150 (54%) $[M]^+$

$C_9H_{11}P$ (150,2)

ber.	C 71,99	H 7,38	P 20,63
gef.	71,99	7,29	20,69
	72,01	7,29	20,71

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Cyclophosphane 14-16:
10 mmol Dichlorphosphan 8 in 30 ml THF werden unter Eiskühlung tropfenweise zu einer Suspension von 0,24g (10 mmol) Magnesiumpulver in 20 ml THF gegeben. Die Mischung wird sodann 2h bei Raumtemperatur gerührt, 10 ml Dioxan hinzugetropft und das ausgefallene $MgCl_2$-Dioxanat abgetrennt. Das Filtrat wird zur Trockne eingeengt und der feste Rückstand aus THF umkristallisiert. Farblose, feinkristalline Substanzen.

Pentaallylcyclopentaphosphan 14
Zers. bei ca. 92°C Ausb. 83%
$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=-2,5 mc (10% in THF)
$[C_3H_5P]_5$ $(72,1)_5$ *

ber.	C 50,02	H 6,99	P 42,99
gef.	49,71	6,59	42,87
	49,59	6,60	42,73

Tetrakis(2-Vinylphenyl)cyclotetraphosphan 15
Zers. bei ca. 75°C Ausb. 75%
$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=-52,6 (10% in THF)
$[C_8H_7P]_4$ $(134,1)_4$ *

ber.	C 71,64	H 5,26	P 23,10
gef.	71,69	5,53	22,87
	71,25	5,35	23,31

Hexa(2-Allylphenyl)cyclohexaphosphan 16
Zers. bei ca. 145°C Ausb. 74%
$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=17,6 (10% in THF)
$[C_9H_9P]_6$ $(148,2)_6$ *

ber.	C 72,97	H 6,12	P 20,91
gef.	72,44	6,28	20,72
	72,79	6,33	20,75

*Molmassenbestimmungen (kryoskopisch oder dampfdruckosmometrisch) konnten wegen der nur geringen Löslichkeit dieser Cyclophosphane nicht durchgeführt werden. Darüberhinaus konnten auch keine brauchbaren EI- oder FD-Massenspektren dieser

Substanzen erhalten werden. Der angegebene Oligomerisationsgrad resultierte aus den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren nach Mills [134].

7.7. Darstellung der Komplexe $M(CO)_5L$ 17 und 18

Allgemeine Vorschrift (Strohmeier-Synthese):
In einem Photoreaktor mit Flüssigkeitsumwälzung (Fa. Normag, Modell 9316) wird eine Lösung von 25 mmol des Metallhexacarbonyls in 360 ml THF mittels einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe TQ 150 der Fa. Original Hanau bestrahlt (ca. 5,5h). Während der Bestrahlung wird ein kontinuierlicher Argonstrom durch die Lösung geleitet.
Anschließend werden rasch 25 mmol des Phosphan-Liganden zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das THF abgezogen und überschüssiges Hexacarbonyl bei 30-40°C im Vakuum absublimiert. Der Rückstand wird in 100 ml n-Pentan aufgenommen und über eine 4 cm hohe Kieselgelschicht filtriert. Der beim Einengen des Filtrats verbleibende Festkörper wird aus Ligroin [60-80°C] bei der jeweils angegebenen Temperatur T umkristallisiert. 17 und 18 sind gelbe Kristalle.

Allylbis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) 17a
T=-35°C Zers. bei ca. 53°C Ausb. 50%
$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=152,8 (10% in n-Pentan)
EI-MS: m/e=408 (30%) $[M]^+$
$C_{16}H_{25}CrN_2O_5P$ (408,4)

ber.	C 47,07	H 6,17	Cr 12,73	N 6,86	P 7,58
gef.	46,75	6,34	12,51	6,52	7,52
	46,99	6,24	12,66	6,56	7,47

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) 17b
T=-35°C Zers. bei ca. 101°C Ausb. 77%
$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=139,3 (10% in n-Pentan)
EI-MS: m/e=470 (1%) $[M]^+$

$C_{21}H_{27}CrN_2O_5P$ (470,4)

ber.	C 53,62	H 5,79	Cr 11,05	N 5,95	P 6,58
gef.	53,61	6,05	11,10	5,79	6,53
	53,66	6,00	11,08	5,80	6,61

(2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) 17c

T=-25°C Zers. bei ca. 59°C Ausb. 54%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=141,7 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=484 (4%) $[M]^+$

$C_{22}H_{29}CrN_2O_5P$ (484,5)

ber.	C 54,55	H 6,04	Cr 10,73	N 5,78	P 6,39
gef.	54,41	5,94	10,46	5,45	6,30
	54,40	5,97	10,39	5,44	6,52

(2-Vinylphenyl)dichlorphosphan-pentacarbonyl-chrom(0) 17d

T=-55°C Schmp. 48°C Ausb. 81%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=208,4 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=396 (7,5%) $[M]^+$

$C_{13}H_7Cl_2CrO_5P$ (397,1)

ber.	C 39,32	H 1,78	Cl 17,86	Cr 13,09	P 7,80
gef.	39,21	1,68	17,90	12,89	7,53
	39,08	1,90	17,84	12,96	7,54

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-wolfram(0) 18a

T=-20°C Schmp. 97°C Ausb. 81%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δp=103,5 (15% in n-Pentan) $^1J_{WP}$=289,0 Hz

EI-MS: m/e=602 (1%) $[M]^+$

$C_{21}H_{27}N_2O_5PW$ (602,3)

ber.	C 41,88	H 4,52	N 4,65	P 5,14	W 30,53
gef.	41,74	4,77	4,58	5,20	30,39
				5,23	30,64

(2-Vinylphenyl)dichlorphosphan-pentacarbonyl-wolfram(0) 18b

T=-40°C Schmp. 50°C Ausb. 70%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=128,3 (15% in n-Pentan) $^{1}J_{WP}$=333,2 Hz

EI-MS: m/e=530 (13%) $[M]^+$

$C_{13}H_7Cl_2O_5PW$ (528,9)

ber.	C 29,52	H 1,33	Cl 13,41	P 5,86	W 34,76
gef.	29,33	1,20	13,50	5,81	34,50
			13,30	5,80	34,46

Thermisches Darstellungsverfahren für die Komplexe 17a und 17g:

10 mmol Aminophosphan 1b bzw. 1d werden mit 10 mmol Chromhexacarbonyl in 60 ml Toluol 20h zum Rückfluß erhitzt. Danach wird das Toluol abgezogen und überschüssiges Hexacarbonyl im Vakuum bei 35°C absublimiert. Der Rückstand wird in 100 ml n-Pentan aufgenommen und über eine 4 cm hohe Kieselgelschicht filtriert. Der beim Einengen des Filtrats verbleibende Festkörper wird aus Ligroin [60-80°C] bei der angegebenen Temperatur T umkristallisiert.

Allylbis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) 17a

Ausb. 48%

andere Daten s.o.

(2-Propenylphenyl)bis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) 17g

T=-40°C Schmp. 82°C Ausb. 50%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=139,6 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=484 (14%) $[M]^+$

$C_{22}H_{29}CrN_2O_5P$ (484,4)

ber.	C 54,55	H 6,04	Cr 10,73	N 5,78	P 6,39
gef.	54,27	5,91	10,38	5,70	6,32
	54,24	5,85	10,54	5,51	6,48

(2-Vinylphenyl)diethylaminobromphosphan-pentacarbonyl-chrom(0) 17e

Auf 10 mmol 17b in 100 ml Ligroin [30-50°C] kondensiert man bei -100°C 4,1g (50 mmol) Bromwasserstoff. Man beläßt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren zunächst 2h bei -80°C und

erwärmt es sodann langsam auf Raumtemperatur. Das entstandene Diethylaminhydrobromid wird abfiltriert, die Lösung eingeengt und einige Zeit bei -35°C aufbewahrt. Allmählich scheiden sich gelbe Kristalle ab, die bei tiefer Temperatur rasch abfiltriert und dann im Vakuum, zuletzt bei Raumtemperatur, ca. 0,5h getrocknet werden.

Zers. bei ca. 68°C Ausb. 82%

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: ∂p=190,2 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=479 (13%) $[M]^+$

$C_{17}H_{17}BrCrNO_5P$ (478,2)

ber.	C 42,70	H 3,58	Br 16,71	Cr 10,87	N 2,93	P 6,48
gef.	42,55	3,42	16,39	10,95	2,79	6,35
	42,58	3,64	16,87	10,94	2,71	6,30

(2-Vinylphenyl)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) 17f

10 mmol 17d in 50 ml Ether werden unter Eiskühlung langsam zu 3,97g (10,45 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Ether getropft. Man erhitzt 1h zum Rückfluß und gibt anschließend 10 ml Wasser hinzu. Die Phasen werden getrennt und die Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels beläßt man das Konzentrat einige Zeit bei -60°C. Hierbei scheiden sich langsam Kristalle ab, die nach Abdekantieren der flüssigen Phase im Vakuum bei -40°C getrocknet werden. 17f ist bei Raumtemperatur eine gelbe Flüssigkeit.

Ausb. 79%

^{31}P-NMR: ∂p=-45,1 (10% in Ether) $^{1}J_{PH}$=336,6 Hz

$^{3}J_{PH}$= 14,8 Hz

EI-MS: m/e=328 (18%) $[M]^+$

$C_{13}H_9CrO_5P$ (328,2)

ber.	C 47,58	H 2,76	P 9,44
gef.	47,86	2,40	9,35
	47,56	2,63	9,31

7.8. Darstellung der Komplexe $M(CO)_4L_2$ 19 - 22

Allgemeine Darstellungsvorschrift:

10 mmol Tetracarbonyl-norbornadien-metall(0) [153] und 20 mmol Aminophosphan werden in 60 ml n-Pentan 1d bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf ca. 20 ml eingeengt und bei -35°C aufbewahrt. Die sich hierbei abscheidenden, schwach gelben Kristalle werden abfiltriert und 2h im Vakuum getrocknet.

Trans-Bis[Allylbis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) 19

Schmp. 90°C Ausb. 92%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=173,7 (15% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=596 (1%) $[M]^+$

$C_{26}H_{50}CrN_4O_4P_2$ (596,7)

ber.	C 52,34	H 8,45	Cr 8,71	N 9,39	P 10,38
gef.	52,15	8,54	8,74	9,25	10,33
	52,31	8,54	8,77	9,80	10,25

Cis- und Trans-Bis[Divinyldiethylaminophosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) 20a

Schmp. 44-49°C Ausb. 70%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=105,2 und 118,3 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=478 (5%) $[M]^+$

$C_{20}H_{32}CrN_2O_4P_2$ (478,4)

ber.	C 50,21	H 6,74	Cr 10,87	N 5,86	P 12,95
gef.	49,77	6,69	10,89	5,56	12,87
	49,61	6,84	10,92	6,18	13,06

Trans-Bis[Diallyldiethylaminophosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) 20b

Schmp. 43°C Ausb. 56%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=126,8 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=534 (5%) $[M]^+$

$C_{24}H_{40}CrN_2O_4P_2$ (534,5)

ber.	C 53,93	H 7,54	Cr 9,73	N 5,24	P 11,59
gef.	53,83	7,57	9,75	5,23	11,40
	53,97	7,50	9,64	5,21	11,44

Cis- und Trans-Bis[Allylbis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) 21

Zers. bei ca. 82°C Ausb. 75%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=134,8 und 148,0 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=642 (1%) $[M]^+$

$C_{26}H_{50}MoN_4O_4P_2$ (640,6)

ber.	C 48,75	H 7,87	Mo 14,98	N 8,75	P 9,67
gef.	48,26	7,86	15,06	8,50	9,58
	48,24	7,82	14,93	8,67	9,54

Cis-Bis[Divinyldiethylaminophosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) 22a

Zers. bei ca. 60°C Ausb. 70%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=84,5 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e=524 (1%) $[M]^+$

$C_{20}H_{32}MoN_2O_4P_2$ (522,4)

ber.	C 45,99	H 6,17	Mo 18,37	N 5,36	P 11,86
gef.	46,18	6,26	18,21	5,24	11,69
	46,29	6,42	18,40	5,60	11,74

Cis-Bis[Diallyldiethylaminophosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) 22b

Zers. bei ca. 58°C Ausb. 70%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=85,3 (10% in n-Pentan)

EI-MS: m/e= 579 (9%) $[M]^+$

$C_{24}H_{40}MoN_2O_4P_2$ (578,5)

ber.	C 49,83	H 6,97	Mo 16,58	N 4,84	P 10,71
gef.	49,41	7,03	16,74	4,67	10,66
	50,37	7,25	16,68	4,81	10,62

7.9. Darstellung der Chelatkomplexe $M(CO)_4L$ 23 - 25

Allgemeine Vorschrift:

10 mmol Phosphan (1c, 1d bzw. 8c) werden mit 10 mmol Metallhexacarbonyl in 60 ml Toluol zum Rückfluß erhitzt (20h bei 1c und 8c; 40h bei 1d). Das Toluol wird abgezogen und überschüssiges Metallcarbonyl im Vakuum bei 35-40°C entfernt. Der Rückstand wird in 100 ml n-Pentan aufgenommen und über eine 5 cm hohe Kieselgelschicht filtriert. Die Lösung wird eingeengt und der verbleibende Festkörper aus Ligroin [60-80°C] bei der jeweils angegebenen Temperatur T umkristallisiert. Sämtlich gelbe Kristalle.

[(2-η-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) 23a

T=-65°C Zers. bei ca. 56°C Ausb. 65%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=157,6 (10% in Toluol)

EI-MS: m/e=442 (3%) $[M]^+$

$C_{20}H_{27}CrN_2O_4P$ (442,4)

ber.	C 54,30	H 6,15	Cr 11,75	N 6,33	P 7,00
gef.	54,42	6,46	11,46	6,30	6,75
	54,35	6,38	11,74	6,31	6,87

[(2-η-Vinylphenyl)dichlorphosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) 23b

T=-20°C Zers. bei ca. 50°C Ausb. 25%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=152,5 (10% in Toluol)

EI-MS: m/e=332 (5%) $[M-HCl]^+$

$C_{12}H_7Cl_2CrO_4P$ (369,1)

ber.	C 39,05	H 1,92	Cl 19,21	Cr 14,09	P 8,39
gef.	39,09	1,98	19,25	13,90	8,26
	39,17	2,12	19,18	14,01	8,20

[(2-η-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) 24a

T=-25°C Zers. bei ca. 49°C Ausb. 82%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=139,9 (10% in Toluol)

EI-MS: m/e=488 (30%) $[M]^+$

$C_{20}H_{27}MoN_2O_4P$ (486,4)

ber.	C 49,39	H 5,59	Mo 19,73	N 5,76	P 6,37
gef.	49,27	5,74	19,64	5,65	6,22
	49,24	5,66	19,66	5,78	6,25

E- und Z-[(2-π-Propenylphenyl)bis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) 24b

T=-35°C Zers. bei ca. 79°C Ausb. 55%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=140,2 und 138,6 (15% in Toluol)

EI-MS: m/e=502 (33%) $[M]^+$

$C_{21}H_{29}MoN_2O_4P$ (500,2)

ber.	C 50,41	H 5,84	Mo 19,17	N 5,60	P 6,19
gef.	50,17	5,91	19,25	5,52	6,18
	50,05	5,93	18,94	5,51	6,07

[(2-π-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-wolfram(0) 25a

T=-60°C Zers. bei ca. 48°C Ausb. 80%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=122,5 (15% in Toluol) $^1J_{WP}$=273,4 Hz

EI-MS: m/e=574 (4%) $[M]^+$

$C_{20}H_{27}N_2O_4PW$ (574,3)

ber.	C 41,84	H 4,74	N 4,88	P 5,39	W 32,01
gef.	41,87	4,85	4,78	5,35	31,77
	41,84	4,88	4,78	5,29	31,40

E-[(2-π-Propenylphenyl)bis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-wolfram(0) 25b

T=-20°C Zers. bei ca. 90°C Ausb. 40%

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: ∂p=123,3 (15% in Toluol) $^1J_{WP}$=283,2 Hz

EI-MS: m/e=588 (42%) $[M]^+$

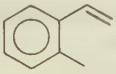
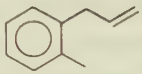
$C_{21}H_{29}N_2O_4PW$ (588,3)

ber.	C 42,87	H 4,98	N 4,76	P 5,26	W 31,25
gef.	42,65	4,73	4,50	5,17	31,48
	42,58	5,06	4,70	5,18	31,28

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Darstellung und Eigenschaften von Alkenylphosphanen der Formel

$$RPX_2 \quad und \quad R_2PX$$

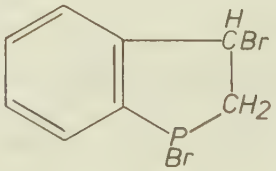
R = $-CH{=}CH_2$, $-CH_2CH{=}CH_2$,  , 

X = Cl, Br, NEt_2

beschrieben.

Die Aminophosphane entstehen durch Umsetzung von Alkenylgrignardverbindungen mit Aminochlorphosphanen $(Et_2N)_{3-n}PCl_n$. Durch Reaktion mit Halogenwasserstoff HX (X=Cl, Br) können sie dann weiterhin in die Alkenylhalogenphosphane übergeführt werden. Die Dialkenylverbindungen R_2PCl und R_2PBr erwiesen sich dabei als so unbeständig, daß sie sich nur in Lösung kurzfristig nachweisen ließen.

Darüberhinaus zeigte es sich, daß (2-Vinylphenyl)dibromphosphan innerhalb weniger Stunden zum 1,3-Dibrom-2,3-Dihydrobenzo[b]-phosphol



cyclisiert. Dieses kann als ein in Position 2 und 3 hydriertes Phosphindol betrachtet werden.

Mit Reduktionsmitteln wie Magnesium und Alkalimetallen entstehen aus den Alkenyldihalogenphosphanen Alkenylcyclophosphane $(RP)_n$ (n=4-6), bei deren Bildung als Intermediärprodukt "Phosphiniden" R-P postuliert werden kann.

Es findet also keine intramolekulare Abfangreaktion des "Phosphinidens" mit der Doppelbindung statt, wie man sie von den Carbenen bzw. Nitrenen kennt. Stattdessen erfolgt Oligomerisierung des Phosphinidens zu Cyclophosphanen.

Gegenüber Metall(0)-Zentren in $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) treten die Alkenylphosphane mit verschiedenen Ligandfunktionen auf:

Als einzähniger Ligand, ausschließlich mit Phosphor als Donor, bilden sie die Pentacarbonylkomplexe

$$Cr(CO)_5L \quad und \quad W(CO)_5L$$

, die über das indirekte photochemische Verfahren (Strohmeier-Synthese) in guter Ausbeute erhalten werden.

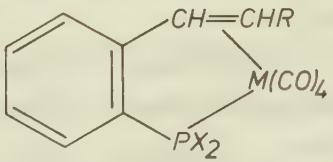
Mit cis-diaktivierten Metallcarbonylen wie $M(CO)_4NOR$ (M=Cr, Mo; NOR=Bicyclo[2.2.1]heptadien-2,5) reagieren die Vinyl- und Allylaminophosphane zu den disubstituierten Verbindungen

$$Cr(CO)_4L_2 \quad und \quad Mo(CO)_4L_2$$

Während im Falle des Molybdäns hierbei die erwarteten cis-disubstituierten Verbindungen $Mo(CO)_4L_2$ entstehen, resul-

tieren beim Chrom, ungeachtet der cis-Aktivierung des Ausgangsproduktes, interessanterweise ausschließlich trans-Komplexe.

Bei der thermischen Umsetzung der Metallhexacarbonyle $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) mit 2-Vinylphenyl- und 2-Allylphenyl-Phosphanen in Toluol fungieren letztere als zweizähnige Liganden unter Bildung der Chelatkomplexe.



$R=H, CH_3$

$M=Cr, Mo, W$

$X=Cl, NEt_2$

Beim (2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphan findet hierbei gleichzeitig eine Isomerisierung Allyl ⟶ Propenyl

$$\underset{\text{Allyl}}{CH_2=CH-CH_2-} \longrightarrow \underset{\text{Propenyl}}{CH_3-CH=CH-}$$

statt, die in den Komplexen dann zu E- und Z-Isomeren führt.

Des weiteren zeigt es sich, daß die Chelatfunktion des (2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphans ($StyP(NEt_2)_2$) im entsprechenden Chromchelatkomplex $StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_4$ durch Reaktion mit CO aufgehoben wird unter Bildung des Pentacarbonylderivates $StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_5$, ein Vorgang, der beim Erwärmen wieder rückgängig gemacht wird.

$$StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_4 \underset{\Delta}{\overset{CO}{\rightleftharpoons}} StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_5$$

Während der Phosphor als Donor am Metall(0)-Zentrum stets fest gebunden bleibt, erweist sich die Koordination der olefinischen

Gruppe als reversibel, ein Phänomen, das typisch ist für "hemilabile" Liganden.

Bei der Umsetzung von $StyP(NEt_2)_2Cr(CO)_4$ mit einigen Phosphanen (z.B. $PhPH_2$, $P(OMe)_3$, $P(NMe_2)_3$) findet je nach Ligand entweder eine Substitution der koordinativ fixierten Vinylgruppe oder eine vollständige Verdrängung des Aminophosphans $StyP(NEt_2)_2$ aus dem Komplex statt.

Für dieses abgestufte Verhalten gegenüber neu eintretenden Liganden sind offenbar Proximitätseffekte zwischen dem Phosphor und der ortho-ständigen Vinylseitenkette verantwortlich. Denn lediglich unter Berücksichtigung des "Tolman`schen Kegelwinkels" läßt sich das beobachtete Substitutionsverhalten nicht erklären.

Die postulierte Struktur sämtlicher in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen wurde durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden (MS; IR; ^1H-, ^{31}P- und ^{13}C-NMR) gesichert.

9. Literatur

1) O.M. Nefedow und M.N. Mamakov,
Ang. Chem. 78, 1039 (1966)
2) W.H. Atwell und D.R. Weyenberg,
Ang. Chem. 81, 485 (1969)
3) H.E. Gunning und O.P. Strausz,
Advanc. Photochem. 4, 1 (1966)
4) W. Kirmse in " Carbene Chemistry",
Academic Press, New York 1971
5) W. Kirmse in "Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge",
Verlag Chemie, Weinheim 1969
6) J. Hine in "Divalent Carbon",
Ronald Press Co., New York 1964
7) W. Kirmse,
Liebigs Ann. Chem. 666, 9 (1963)
8) W.A. Henderson, M. Epstein und F.S. Seichter,
J. Am. Chem. Soc. 85, 2462 (1963)
9) W. Kuchen und W. Gruenewald,
Chem. Ber. 98, 480 (1965)
10) U. Schmidt, I. Boie, Ch. Osterroht, R. Schröer und
H.-F. Grützmacher, Chem. Ber. 101, 1381 (1968)
11) H.-F. Grützmacher, W. Silkan und U. Schmidt,
Chem. Ber. 102, 3230 (1969)
12) U. Schmidt,
Ang. Chem. 87, 535 (1975)
13) U. Schmidt und Ch. Osterroht,
Ang. Chem. 77, 455 (1965)
14) A.H. Cowley,
J. Am. Chem. Soc. 89, 5990 (1967)
15) A. Ecker und U. Schmidt,
Chem. Ber. 106, 1453 (1973)
16) A. Ecker und U. Schmidt,
Monatsh. Chem. 102, 1851 (1971)
17) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz,

Ang. Chem. 87, 714 (1975)
18) A. Marinetti und F. Mathey,
J. Am. Chem. Soc. 104, 4484 (1982)
19) K.M. Flynn, B.D. Murray, M.M. Olmstead und P.P. Power,
J. Am. Chem. Soc. 105, 7460 (1983)
20) E. Lindner und G.A. Weiss,
J. Organomet. Chem. 244, C 9 (1983)
21) M. Müller und H. Vahrenkamp,
Chem. Ber. 116, 2311 (1983)
22) M. Müller und H. Vahrenkamp,
Chem. Ber. 116, 2322 (1983)
23) A.M. Hinke und W. Kuchen,
unveröffentlichte Ergebnisse
24) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 667
25) M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto,
J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981)
26) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman und M. Pakulski,
J. Am. Chem. Soc. 104, 5820 (1982)
27) G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, S. Mayid und
J.P. Majoral, Tetrahedron Lett. 23, 3567 (1982)
28) C. Couret, J. Escudié und J. Satgé,
Tetrahedron Lett. 23, 4941 (1982)
29) M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto,
J. Am. Chem. Soc. 105, 2495 (1983)
30) J. Born, L. Zsolnai und G. Huttner,
Ang. Chem. Suppl. 1983, 1477
31) K.M. Flynn, M.M. Olmstead und P.P. Power,
J. Am. Chem. Soc. 105, 2085 (1983)
32) Th.B. Rauchfuss, F.T. Patino und D.M. Roundhill,
Inorg. Chem. 14, 652 (1975)
33) Th.B. Rauchfuss,
Inorg. Chem. 16, 2966 (1977)
34) J.C. Jeffrey und Th.B. Rauchfuss,
Inorg. Chem. 18, 2658 (1979)

35) B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachman und D.J. Weinkauff, J. Am. Chem. Soc. 99, 5946 (1977)
36) B. Bartocha, F.E. Brinkman, H.D. Kaesz und F.G.A. Stone, Proc. Chem. Soc. 1958, 116
37) B. Bartocha, C.M. Douglas und M.Y. Gray, Z. Naturforsch. 14b, 809 (1959)
38) B. Bartocha, US Patent 3.100.217 (1963); C.A. 64, 551h (1964)
39) H.D. Kaesz und F.G.A. Stone, J. Org. Chem. 24, 635 (1959)
40) J.A. Pianfetti, US Patent 3.210.418 (1965); C.A. 64, 2128c (1964)
41) A.I. Razumov, B.G. Liorber, M.B. Gazizov und Z.M. Khammatova, Zh. Obs. Khim. 34, 1851 (1964)
42) W. Althoff, M. Fild, H.-P. Rieck und R. Schmutzler, Chem. Ber. 111, 1845 (1978)
43) K. Koch, Dissertation Universität Düsseldorf 1970
44) K. Koch und W. Kuchen, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 74 (1972)
45) A.B. Burg und P.J. Slota, J. Am. Chem. Soc. 80, 1107 (1958)
46) L. Maier, Helv. Chim. Acta 47, 237 (1964)
47) K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. 92, 2683 (1959)
48) K. Issleib und H. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 282 (1977)
49) R.B. King und W.F. Masler, J. Am. Chem. Soc. 99, 4001 (1977)
50) W. Ehrl, R. Rinck und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 56, 285 (1973)
51) J. Kutter, Dissertation Universität Düsseldorf 1981

52) L. Maier,
Helv. Chim. Acta 47, 2129 (1964)
53) D. Imberg und H. Friebolin,
Z. Naturforsch. 23b, 759 (1968)
54) G. Ewart, D.S. Payne, A.L. Porte und A.P. Lane,
J. Chem. Soc. 1962, 3984
55) Z. Skrowaczewska und P. Mastalerz,
Roczniki Chem. 29, 415 (1955)
56) R.W. Light, L.D. Hutchins, R.T. Paine und C.F. Campana,
Inorg. Chem. 19, 3597 (1980)
57) K.A. Petrov, E.E. Nifant´ev, T.N. Lysenko und
V.P. Evdakov, Zh. Obs. Khim. 31, 2377 (1961)
58) L. Horner und M. Jordan,
Phosph. Sulf. 8, 235 (1980)
59) R. Appel und L. Willms,
Chem. Ber. 112, 1057 (1979)
60) R. Appel und L. Willms,
Chem. Ber. 112, 1064 (1979)
61) W. Ried und H.G. Appel,
Liebigs Ann. Chem. 679, 56 (1964)
62) K.A. Petrov, V.P. Evdakov, K.A. Bulevich und
Y.S. Kosarev, Zh. Obs. Khim. 32, 1974 (1962)
63) K.A. Petrov, V.P. Evdakov, K.A. Bulevich und
V.I. Chernykh, Zh. Obs. Khim. 32, 3065 (1962)
64) C. Brown, M. Murray und R. Schmutzler,
J. Chem. Soc. C 1970, 878
65) H.R. Christen in "Grundlagen der Organischen Chemie",
Verlag Sauerländer, Stuttgart 1977
66) H. Beyer in "Lehrbuch der Organischen Chemie",
S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1976
67) Autorenkolleg in "Organikum",
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976
68) G. Märkl und B. Merkl,
Tetrahedron Lett. 24, 5865 (1983)

69) R.A. Chittenden und L.C. Thomas,
Spectrochim. Acta 20, 467 (1964)
70) R.A. Chittenden und L.C. Thomas,
Spectrochim. Acta 20, 1679 (1964)
71) H. Nöth und H.J. Vetter,
Chem. Ber. 93, 1981 (1965)
72) G.D. Fong und R.L. Kuczkowski,
Inorg. Chem. 20, 2342 (1981)
73) K. Darrell und G.B. Butler,
J. Org. Chem. 26, 2537 (1961)
74) R. Köster,
Liebigs Ann. Chem. 702, 197 (1972)
75) F.R. Mayo und C. Walling,
Chem. Rev. 27, 351 (1940)
76) L. Maier in G.M. Kosolapoff "Organic Phosphorus Compounds", Vol.1, 63, Wiley-Interscience, New York 1972
77) D.G. Gorenstein,
Prog. Nucl. Mag. Res. Spectr. 16, 1 (1983)
78) D.E. Corbridge in "Topics in Phosphorus Chemistry",
Vol.6, Interscience Publish., New York 1969
79) R.A. Chittenden und L.C. Thomas,
Spectrochim. Acta 22, 1449 (1966)
80) A. Schmidpeter und H. Brecht,
Z. Naturforsch. 24b, 179 (1969)
81) L.J. Bellamy in "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1966
82) H. Günzler und H. Böck in "IR-Spektoskopie",
Verlag Chemie, Weinheim 1975
83) L. Maier,
Helv. Chim. Acta 52, 858 (1969)
84) S.O. Grim und A.W. Yankowsky,
Phosph. Sulf. 3, 191 (1977)
85) L.D. Quin und J.J. Breen,
Org. Mag. Res. 5, 17 (1973)

86) S.O. Grim und A.W. Yankowsky,
J. Org. Chem. 42, 1236 (1977)
87) U. Braun,
Dissertation Universität Düsseldorf 1983
88) E.N. Walsh, T.M. Beck und W.H. Woodstock,
J. Am. Chem. Soc. 77, 929 (1955)
89) A.V. Kirsanov und G.K. Fedorova,
Zh. Obs. Khim. 30, 4044 (1960)
90) V.G. Rozinov, V.V. Rybkina, V.E. Kolbina, V.I. Glukhikh,
V.I. Donskikh und S.G. Seredkina,
Zh. Obs. Khim. 51, 1747 (1981)
91) L. Maier,
Helv. Chim. Acta 47, 2135 (1964)
92) L. Maier,
German Patent 1.122.522 (1967)
93) L.D. Quin in "1,4-Cycloaddition Reactions",
J. Hamer Ed., Academic Press, New York 1967
94) K.D. Berlin und D.M. Hellwege in "Topics in Phosphorus
Chemistry", Interscience Publish., New York 1969
95) J.R. Little und P.F. Hartmann,
J. Am. Chem. Soc. 88, 96 (1966)
96) B. Tontal und H. Goldwhite,
J. Org. Chem. 31, 3804 (1966)
97) P.A. Zagorets, A.G. Shostenko und A.M. Dodanov,
Zh. Obs. Khim. 45, 2365 (1975)
98) E.I. Babkina und I.V. Vereshchinskii,
Zh. Obs. Khim. 41, 1248 (1971)
99) N.A. Pudovik und V.K. Khairullin,
Usp. Khim. 37, 317 (1968)
100) A. Hughes in "Studies in Organic Chemistry",
Vol.3, 216, Elsevier, Amsterdam 1979
101) D.G. Holah, A. Hughes und D. Kleemola,
J. Heterocyclic Chem. 14, 705 (1977)
102) W. Winter,
Tetrahedron Lett. 45, 3913 (1975)

103) W. Winter und Th. Butters,
Chem. Ber. 117, 990 (1984)
104) M. Yoshifuji, I. Shima, K. Anoto und N. Inamoto,
Tetrahedron Lett. 24, 933 (1983)
105) D.J. Collins, L.E. Rowley und J.M. Swan,
Aust. J. Chem. 27, 831 (1974)
106) T.H. Chan und L.T.L. Wong,
Can. J. Chem. 49, 530 (1971)
107) M.D. Rausch,
J. Am. Chem. Soc. 89, 5732 (1967)
108) L.D. Quin, J.R. Lloyd und K.C. Caster,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 1302
109) L.D. Quin und N.S. Rao,
J. Org. Chem. 48, 3754 (1983)
110) L.D. Quin, K.C. Caster und J.C. Kisalus,
Phosph. Sulf. 18, 105 (1983)
111) K.C. Caster und L.D. Quin,
Tetrahedron Lett. 24, 5831 (1983)
112) A. Hughes und D. Kleemola,
J. Heterocyclic Chem. 13, 1 (1976)
113) A. Hughes,
J. Heterocyclic Chem. 13, 937 (1976)
114) W. Winter,
Chem. Ber. 110, 2168 (1977)
115) W. Winter und Th. Butters,
Chem. Ber. 116, 3271 (1983)
116) W. Egoin, R. Tang, G. Zon und K. Mislow,
J. Am. Chem. Soc. 93, 6205 (1971)
117) L.D. Quin, J.G. Bryson und Ch.G. Moreland,
J. Am. Chem. Soc. 91, 3308 (1969)
118) J. Kowalewski,
Prog. NMR Spectrosc. 11, 1 (1978)
119) J.H.S. Green und W. Kynaston,
Spectrochim. Acta 25A, 1677 (1969)

120) L.C. Thomas und R.A. Chittenden,
Spectrochim. Acta 21, 861 (1965)
121) E. Fluck und H. Binder,
Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 139 (1967)
122) W. Kuchen und H. Buchwald,
Ang. Chem. 71, 162 (1959)
123) J. Homer und R.R. Yadava,
Tetrahedron 29, 3853 (1973)
124) L. Maier,
Fortsch. Chem. Forsch. 8, 1 (1967)
125) A. Hinke,
Dissertation Universität Düsseldorf 1981
126) W. Kuchen und W. Grünewald,
Chem. Ber. 98, 480 (1965)
127) M. Baudler,
Ang. Chem. 94, 520 (1982)
128) L. Maier in G.M. Kosolapoff "Organic Phosphorus Compounds", Vol.1, 289, Wiley-Interscience, New York 1972
129) A.M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen, "International Conference on Phosphorus Chemistry", Nizza 1983
130) H.P. Fritz und Th. Schöttle,
J. Organomet. Chem. 265, 175 (1984)
131) R.A. Moss in "Reactive Intermediates",
Vol.2, 59, Wiley-Interscience, New York 1981
132) W. Lwowski in "Reactive Intermediates",
Vol.1, 197, Wiley-Interscience, New York 1978
133) W. Lwowski in "Reactive Intermediates",
Vol.2, 315, Wiley-Interscience, New York 1981
134) L.R. Smith und J.L. Mills,
J. Am. Chem. Soc. 98, 3852 (1976)
135) J.P. Albrand und J.B. Robert,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 644
136) J.P. Albrand, D. Gagnaire und J.B. Robert,
J. Am. Chem. Soc. 95, 6498 (1973)

137) C. Wentrup in "Reaktive Zwischenstufen",
Thieme Verlag, Stuttgart 1979
138) P.P. Gaspar in "Reactive Intermediates",
Vol.2, 335, Wiley-Interscience, New York 1981
139) C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish,
J. Am. Chem. Soc. 94, 3572 (1972)
140) R. Poilblanc und M. Bigorgne,
Bull. Soc. Chim. France 1962, 1301
141) D.J. Darensbourg und T.L. Brown,
Inorg. Chem. 7, 959 (1968)
142) W. Strohmeier,
Ang. Chem. 76, 873 (1964)
143) M. Wrighten,
Chem. Rev. 74, 401 (1974)
144) E. Koerner von Gustorf und F.W. Grevels,
Fortsch. Chem. Forsch. 13, 366 (1969/70)
145) W. Strohmeier und F.J. Müller,
Chem. Ber. 102, 3608 (1969)
146) W. Ehrl und H. Vahrenkamp,
Chem. Ber. 104, 3261 (1971)
147) G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.G. Schmid,
J. Organomet. Chem. 160, 59 (1978)
148) G. Mohr,
Dissertation Technische Universität München 1978
149) O. Stelzer und E. Unger,
Chem. Ber. 108, 1246 (1975)
150) J.F. Nixon und J.R. Swain,
J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1038
151) E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc. A 1959, 2323
152) E.O. Fischer und L. Knauß,
Chem. Ber. 102, 223 (1969)
153) B. Kottwitz,
Diplomarbeit Universität Düsseldorf 1981

154) W. Ehrl und H. Vahrenkamp,
J. Organomet. Chem. 63, 389 (1973)
155) M. Höfler und M. Schnitzler,
Chem. Ber. 105, 1133 (1972)
156) M. Höfler und W. Marre,
Ang. Chem. 83, 174 (1971)
157) W.M. Douglas und J.K. Ruff,
J. Chem. Soc. A 1971, 3558
158) W.M. Douglas und J.K. Ruff,
Synth. Inorg. Metal-Org. Chem. 2, 151 (1972)
159) E. Schädel und H. Vahrenkamp,
Chem. Ber. 107, 3850 (1974)
160) L.S. Merriwether und J.R. Leto,
J. Am. Chem. Soc. 83, 3192 (1961)
161) J.F. Nixon und A. Pidcock,
Ann. Rev. NMR Spectr. 2, 345 (1969)
162) S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane,
J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967)
163) R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc,
Inorg. Chem. 9, 2030 (1970)
164) M.F. Guns, E.G. Claeys und G.P. van der Kelen,
J. Mol. Struct. 54, 101 (1979)
165) J. Apel und J. Grobe,
Z. Anorg. Allg. Chem. 453, 53 (1979)
166) E. Vincent, L. Verdonck und G.P. van der Kelen,
J. Mol. Struct. 65, 239 (1980)
167) P.S. Pregosin und R.W. Kunz in "NMR Grundlagen und
Fortschritte", Vol.16, Springer-Verlag, Berlin 1979
168) F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel,
J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962)
169) A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter,
Angew. Chem. 93, 1112 (1981)
170) A.-M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen,
J. Organomet. Chem. 258, 307 (1983)

171) J.G. Smith und D.T. Thompson,
J. Chem. Soc. A 1967, 1694
172) M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc. 1961, 2037
173) R. Pettit,
J. Am. Chem. Soc. 81, 1266 (1959)
174) L.V. Interrante, M.A. Bennett und R.S. Nyholm,
Inorg. Chem. 5, 2212 (1966)
175) R. Prinz und H. Werner,
Z. Naturforsch. 22b, 260 (1967)
176) R. Prinz und H. Werner,
Chem. Ber. 100, 265 (1967)
177) R.B. King und A. Fronzaglia,
Inorg. Chem. 5, 1837 (1966)
178) E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc. 1958, 4559
179) A. Pidcock und B.W. Taylor,
J. Chem. Soc. 1967, 877
180) S. Winstein, H.D. Kaesz, C.G. Kreiter und
E.C. Friedrich, J. Am. Chem. Soc. 87, 3267 (1965)
181) I.W. Stolz, G.R. Dobson und R.K. Sheline,
Inorg. Chem. 2, 1264 (1963)
182) M. Wrighton, G.S. Hammond und H.B. Gray,
J. Am. Chem. Soc. 93, 6048 (1971)
183) M. Herberhold,
Ang. Chem. 80, 314 (1968)
184) R.J.H. Clark und J.A. Stockwell,
J. Chem. Soc. Dalton 1975, 468
185) K. Fukushima, T. Miyamoto und Y. Sasak,
J. Organomet. Chem. 107, 265 (1976)
186) G.R. Clark, C.M. Cochraine, P.W. Clark, A.J. Jones und
P. Hanisch, J. Organomet. Chem. 182, C 5 (1979)
187) H. Schaper und H. Behrens,
J. Organomet. Chem. 113, 377 (1976)

188) J.W. Bryne, H.V. Blaser und J.A. Osborn,
J. Am. Chem. Soc. 97, 3871 (1975)
189) C.G. Kreiter und H. Strack,
Z. Naturforsch. 30b, 748 (1975)
190) U. Koemm, C.G. Kreiter und H. Strack,
J. Organomet. Chem. 148, 179 (1978)
191) E.O. Fischer und P. Kuzel,
Z. Naturforsch. 16b, 475 (1961)
192) W. Strohmeier und H. Hellmann,
Chem. Ber. 98, 1598 (1965)
193) J.F. Guttenberger und W. Strohmeier,
Chem. Ber. 100, 2807 (1967)
194) R.J. Angelici und L. Busetto,
Inorg. Chem. 7, 1935 (1968)
195) M. Herberhold und C.R. Jablonski,
Inorg. Chim. Acta 7, 241 (1973)
196) J. Nasielski und O. Denisoff,
J. Organomet. Chem. 81, 385 (1974)
197) W.A. Schenk,
J. Organomet. Chem. 184, 205 (1980)
198) R.B. King und T.F. Korenowski,
Inorg. Chem. 10, 1188 (1971)
199) F. Zingales, F. Canziani und F. Basolo,
J. Organomet. Chem. 7, 461 (1967)
200) D.T. Dixon, P. Burkinshaw und J. Howell,
J. Chem. Soc. Dalton 1980, 2237
201) F. Zingales, M. Graziani und U. Belluco,
J. Am. Chem. Soc. 89, 256 (1967)
202) M.J. Wovkulich, S. Feinberg und J.D. Atwood,
Inorg. Chem. 19, 2608 (1980)
203) F.A. Cotton,
Inorg. Chem. 3, 702 (1964)
204) J. Ellermann und H. Gäbelein,
Z. Anorg. Allg. Chem. 449, 61 (1979)

205) M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski,
Spectrochim. Acta 26A, 1217 (1970)
206) P. Sykes in "Reaktionsmechanismen der Organischen
Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1976
207) J. Fleming in "Grenzorbitale und Reaktionen organischer
Verbindungen", Verlag Chemie, Weinheim 1979
208) D.J. Hall und R.S. Nyholm,
J. Chem. Soc. Dalton 1972, 804
209) M.K. Cooper und D.W. Yaniuk,
J. Organomet. Chem. 221, 231 (1981)
210) P.E. Garrou und G.E. Hartwell,
J. Organomet. Chem. 71, 443 (1974)
211) Chisung Wu und F.J. Welch,
J. Org. Chem. 30, 1229 (1965)
212) P. Radnia und J.S. McKennis,
Inorg. Chem. 20, 2054 (1981)
213) K. Issleib und M. Haftendorn,
Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 9 (1967)
214) L.V. Interrante und G.V. Nelson,
Inorg. Chem. 7, 2059 (1968)
215) M.A. Bennett, W.R. Kneen und R.S. Nyholm,
Inorg. Chem. 7, 552 (1968)
216) M.A. Bennett, R.N. Johnson und I.B. Tomkins,
J. Am. Chem. Soc. 96, 61 (1974)
217) M.A. Bennett, G.B. Robertson, I.B. Tomkins und
P.O. Whimp, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 341
218) M.A. Bennett, H.W. Kouvenhoven, J. Lewis und
R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1964, 4570
219) H. Luth und M.R. Truter,
J. Chem. Soc. A 1969, 28
220) R.B. King und K.H. Pannell,
Inorg. Chem. 7, 273 (1968)
221) P.E. Garrou und G.E. Hartwell,
J. Organomet. Chem. 55, 331 (1973)

222) R.B. King und C.A. Eggers,
Inorg. Chim. Acta 2, 33 (1968)
223) L.V. Interrante und G.V. Nelson,
J. Organomet. Chem. 25, 153 (1960)
224) M.A. Bennett, L.V. Interrante und R.S. Nyholm,
Z. Naturforsch. 20b, 633 (1965)
225) M.A. Bennett, S. Corlett, G.B. Robertson und
W.L. Steffen, Aust. J. Chem. 33, 1261 (1980)
226) M.A. Bennett und I.B. Tomkins,
J. Organomet. Chem. 51, 289 (1973)
227) M.A. Bennett, R.S. Nyholm und J.D. Saxby,
J. Organomet. Chem. 10, 301 (1967)
228) D.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall und
E. Rosenberg, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1027
229) Ph.E. Garrou,
Chem. Rev. 81, 229 (1981)
230) E. Breitmaier und W. Voelter in "^{13}C-NMR-Spectroscopy",
Verlag Chemie, Weinheim 1974
231) H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli,
J. Mag. Res. 11, 344 (1973)
232) P.E. Hansen,
Prog. NMR Spectr. 14, 175 (1981)
233) T.A. Modro,
Can. J. Chem. 55, 3681 (1977)
234) T. Bundgaard und H.J. Jakobsen,
Acta Chem. Scand. 26, 2548 (1972)
235) B.E. Mann,
J. Chem. Soc. Dalton 1973, 2012
236) G.M. Bodner, M.P. May und L.E. McKinney,
Inorg. Chem. 19, 1951 (1980)
237) G.M. Bodner,
Inorg. Chem. 14, 2694 (1975)
238) G.T. Andrews, J.J. Colquhoun und W. McFarlane,
Polyhedron 2, 783 (1983)

239) W. Buchner und W.A. Schenk,
Inorg. Chem. 23, 132 (1984)
240) W.S. Knowles, M.J. Sabacky und B.D. Vineyard,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 10
241) L. Horner und G. Simons,
Phosph. Sulf. 14, 189 (1983)
242) V. Caplar, G. Comisso und V. Sunjic,
Synthesis 1981, 85
243) D.J. Darensbourg und A.H. Graves,
Inorg. Chem. 18, 1257 (1979)
244) D.J. Darensbourg, R. Kudarowski und W. Schenk,
Inorg. Chem. 21, 2488 (1982)
245) M.J. Wovkulich und J.D. Atwood,
J. Organomet. Chem. 184, 77 (1979)
246) D.J. Darensbourg und R.L. Kump,
Inorg. Chem. 17, 2680 (1978)
247) Ch.A. Tolman,
Chem. Rev. 77, 313 (1977)
248) H.-D. Martin und B. Mayer,
Ang. Chem. 95, 281 (1983)
249) W.A. Schenk und H. Müller,
Chem. Ber. 115, 3618 (1982)
250) W.A. Schenk und H. Müller,
Z. Anorg. Allg. Chem. 478, 205 (1981)
251) W.A. Schenk und H. Müller,
Inorg. Chem. 20, 6 (1981)
252) N. Auner und J. Grobe,
Z. Anorg. Allg. Chem. 490, 38 (1982)
253) J. Vietmeier,
Diplomarbeit Universität Düsseldorf 1981
254) C.G. Overberger und J.H. Saunders,
Org. Synth. Col. Vol. 3, 205 (1955)
255) M. Davis,
J. Chem. Soc. 1965, 3778

256) J.R. Leebrick und H.E. Ramsden,
J. Org. Chem. 23, 935 (1958)
257) O. Grummit, P.E. Budewitz und C.C. Chudd,
Org. Synth. Col. Vol. 4, 749 (1963)
258) K. Sasse in Houben-Weyl "Methoden der Organischen
Chemie", Band 12/2, 96, Thieme Verlag, Stuttgart 1972
259) a) K. Strolenberg, Dissertation RWTH Aachen 1960
b) W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg und J. Metten,
Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962)

Anhang

IR-Daten der Verbindungen

1b: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 3060w, 2970vs, 2930s, 2860s, 1635m, 1460m, 1420w, 1375s, 1340m, 1290m, 1195s, 1185sh, 1090w, 1050m, 1025sh, 1010s, 990m, 920sh, 905s, 820m, 790m, 750w, 655s, 630m, 585w cm^{-1} (kap.)

1c: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3050w, 2970s, 2930m, 2860m, 1625m, 1455m, 1425sh, 1410w, 1375s, 1335w, 1290m, 1195s, 1185s, 1100w, 1050w, 1025m, 1010s, 990m, 910s, 790m, 770s, 750s, 740w, 675w, 660m, 630m, 545w cm^{-1} (kap.)

1d: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3050m, 2970vs, 2930s, 2860s, 1640m, 1590w, 1460m, 1440w, 1370s, 1340w, 1295m, 1195s, 1185s, 1100w, 1050w, 1025m, 1010s, 910s, 790m, 750s, 700w, 660s, 630w cm^{-1} (kap.)

2b: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 2970vs, 2930m, 2890w, 2870m, 1635s, 1460m, 1420m, 1385s, 1340w, 1290w, 1185s, 1100w, 1050w, 1020vs, 990m, 925s, 905s, 790m, 650m, 585m, 565sh cm^{-1} (kap.)

3b: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 2970s, 2930m, 2870m, 1640m, 1465m, 1420w, 1380s, 1355w, 1295m, 1220sh, 1210vs, 1190s, 1100m, 1060m,, 1020vs, 945s, 915sh, 830w, 790m, 695m, 660m, 595w cm^{-1} (kap.)

3c: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3060w, 2970s, 2930m, 2870m, 1630w, 1585w, 1560w, 1460s, 1440m, 1410w, 1380s, 1360m, 1345m, 1300m, 1260w, 1205s, 1175s, 1125m, 1090w, 1065m, 1015s, 995sh, 945m, 930s, 910m, 875w, 790sh, 780vs, 750w, 700vs, 685vs, 605s, 525m, 485m, 465m cm^{-1} (KBr)

3d: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 2970s, 2930m, 2870m, 1635m, 1590w, 1565w, 1460s, 1440m, 1425m, 1380s, 1355m, 1345m, 1300m, 1260w, 1200s, 1170s, 1130w, 1090w, 1060w, 1020s,

990sh, 940s, 910s, 790s, 755s, 745m, 690vs, 605s, 500s, 480s cm^{-1} (KBr)

4b: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 2970s, 2930m, 2870m, 1640m, 1460m, 1420w, 1380s, 1350w, 1295m, 1205vs, 1175vs, 1160sh, 1100m, 1060m, 1015vs, 935s, 920sh, 830m, 790m, 770m, 690s, 625m, 570w cm^{-1} (kap.)

4c: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3040w, 3020w, 2985s, 2930s, 2875s, 1625w, 1590w, 1560m, 1460s, 1440sh, 1410w, 1380s, 1355m, 1285m, 1210vs, 1185vs, 1130m, 1100m, 1070m, 1020vs, 945s, 920m, 775s, 790s, 750m, 700vs, 640m, 585w, 530m, 510w cm^{-1} (kap.)

4d: $\tilde{\nu}$ = 3050m, 2970s, 2930s, 2870s, 1675w, 1635m, 1590m, 1565m, 1465s, 1440m, 1410w, 1380s, 1355w, 1295m, 1220vs, 1210sh, 1180s, 1130w, 1100m, 1060m, 1020s, 945s, 915m, 790m, 755m, 700s, 650w, 640m, 555m, 525m cm^{-1} (kap.)

7: $\tilde{\nu}$ = 3060w, 2970w, 2390m, 1580m, 1560m, 1470s, 1440w, 1415w, 1280w, 1180w, 1150s, 1110s, 1070s, 990s, 965m, 935m, 795w, 770s, 750s, 685w, 585w, 530vs, 500w, 450s, 410w cm^{-1} (KBr)

8b: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 2980m, 2960m, 1635m, 1415m, 1390m, 1260s, 1090s, 1015s, 985m, 920s, 820sh, 805s, 735w, 580m, 430vs cm^{-1} (kap.)

8c: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 3055m, 2980w, 1625w, 1585m, 1555w, 1460s, 1440m, 1415m, 1260m, 1200s, 1165w, 1125s, 1050w, 1020w, 975s, 920s, 870w, 765vs, 740s, 675m, 575w, 500vs, 480s, 455s, 390m cm^{-1} (kap.)

8d: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 3060m, 3010w, 2980m, 2910m, 1640m, 1580s, 1565w, 1470s, 1440s, 1410m, 1295w, 1270w, 1190m, 1165w, 1130m, 1090w, 1060w, 990s, 920vs, 870w, 750vs,

685m, 640w, 620w, 500vs, 490s, 460m, 390m cm^{-1} (kap.)

10d: $\tilde{\nu}$ = 3090w, 3070w, 3005w, 2970w, 2920w, 1635w, 1590w, 1510w, 1460m, 1433m, 990m, 916m, 750s, 700w, 375s cm^{-1} (kap.)

12b: $\tilde{\nu}$ = 3060m, 3005m, 2920s, 2280s, 1635m, 1465s, 1435s, 1260m, 1200m, 1155w, 1070m, 1030w, 990m, 910s, 850w, 820w, 800w, 745vs, 715s, 700m, 640w cm^{-1} (kap.)

14: $\tilde{\nu}$ = 3060w, 2960m, 1640sh, 1630m, 1400m, 1260s, 1090m, 1015m, 920w, 790s cm^{-1} (KBr)

15: $\tilde{\nu}$ = 3040w, 2960m, 1620w, 1465m, 1455m, 1445w, 1435w, 1420m, 1365w, 1260s, 1200w, 1090s, 1015s, 985sh, 910m, 865m, 860sh, 795s, 765w, 735m, 700m, 680w, 660w, 390s cm^{-1} (KBr)

16: $\tilde{\nu}$ = 3060w, 2950w, 1630w, 1580m, 1490w, 1460w, 1425s, 1405s, 1255s, 1100b, 1010b, 860w, 800vs, 740s, 690s, 385s cm^{-1} (KBr)

17a: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 2970m, 2930m, 2870m, 1635m, 1460m, 1425w, 1380m, 1290w, 1260m, 1200m, 1175s, 1125sh, 1090w, 1055w, 1020s, 1010s, 920s, 830m, 790s, 750m, 720w, 675vs, 655vs, 590m, 550w, 480s cm^{-1} (kap.)

17b: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3050w, 2970m, 2930w, 2880w, 2860w, 1620w, 1550w, 1455m, 1445sh, 1410w, 1375s, 1345w, 1295m, 1260m, 1190s, 1160s, 1105w, 1050m, 1015s, 1005s, 985m, 910vs, 880m, 800s, 775s, 750s, 665vs, 645vs, 585m, 545s, 500m, 490m, 460s, 410w, 390w cm^{-1} (KBr)

17c: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3050w, 2960m, 2930sh, 2870m, 1640m, 1560w, 1465m, 1450m, 1380s, 1350w, 1335w, 1310w, 1290m, 1260s, 1190s, 1165s, 1100s, 1010vs, 905s, 865m, 800vs, 755s, 740m, 670vs, 650vs, 560m, 530m, 505w,

495w, 460m, 390m cm^{-1} (KBr)

17d: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3060w, 1630w, 1530w, 1460m, 1435m, 1410m, 1260s, 1205w, 1090s, 1015s, 920m, 870w, 800s, 780s, 740m, 680m, 660sh, 640vs, 510s, 480m, 420w, 390w cm^{-1} (KBr)

17e: $\tilde{\nu}$ = 3050w, 2970m, 1450m, 1410w, 1380m, 1290w, 1260m, 1195s, 1155s, 1120w, 1100w, 1050w, 1015s, 990w, 935m, 925m, 870w, 835w, 790m, 760s, 740w, 670vs, 645vs, 580w, 520m, 500m, 460s, 420w, 365m cm^{-1} (KBr)

17f: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 2970w, 2930w, 2320w, 1460m, 1420w, 1380m, 1260s, 1200w, 1090s, 1020s, 920w, 890m, 860w, 800s, 730w, 670vs, 650vs, 600w, 540w, 460m cm^{-1} (kap.)

18a: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3060w, 2980s, 2880m, 1620w, 1450m,b, 1405m, 1375s, 1345w, 1280w, 1260s, 1190s, 1160s, 1015m, 1005m, 985m, 905s, 875m, 800s, 770s, 745s, 680m, 665s, 640s, 570s, 550s, 500m, 485m, 470w, 450m, 370s cm^{-1} (KBr)

18b: $\tilde{\nu}$ = 3060w, 2960m, 1460m, 1435m, 1415w, 1260s, 1205m, 1170w, 1120m, 1090b, 1020b, 985m, 925s, 870m, 800s, 760s, 740m, 700w, 680m, 590s, 565vs, 510vs, 480s, 435w, 405s, 390s, 375s cm-1 (KBr)

19: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3010w, 2960m, 2920m, 2870m, 1630m, 1465m, 1450m, 1420m, 1400w, 1370m, 1325m, 1285m, 1260m, 1195s, 1175s, 1155s, 1100m, 1050m, 1005s, 990s, 910s, 835s, 790s, 775m, 740m, 670vs, 640vs, 630sh, 585m, 490m, 470m, 440m cm^{-1} (KBr)

20a: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 2970s, 2930m, 2870m, 1600m, 1595m, 1450s, 1390m, 1375s, 1360m, 1195m, 1170s, 1090m, 1070w, 1055m, 1015s, 1000sh, 980m, 940s, 915m, 785s, 705s, 685m, 670vs, 630vs, 600w, 485s, 450sh,

430m cm^{-1} (KBr)

20b: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 2980s, 2930m, 2870m, 1630s, 1465m, 1450m, 1420s, 1400m, 1375s, 1290w, 1260m, 1190s, 1165s, 1160m, 1100m, 1010vs, 910vs, 840s, 790s, 760m, 720w, 675vs, 640vs, 575s, 485s, 430m cm^{-1} (KBr)

21: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 2960m, 2920w, 2860m, 1630m, 1465m, 1450m, 1420m, 1400w, 1370m, 1350b, 1290w, 1260m, 1195s, 1180s, 1155s, 1100m, 1050w, 1010s, 990m, 905s, 830s, 790s, 775sh, 740m, 665m, 655m, 645m, 625s, 590vs, 470m, 440m cm^{-1} (KBr)

22a: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 2970s, 2930m, 2870m, 1600m, 1595m, 1450s, 1375s, 1335m, 1290m, 1260m, 1190m, 1175s, 1090m, 1050w, 1015s, 1000m, 980m, 940s, 915m, 785s, 705s, 675s, 640s, 610s, 580s, 485m, 475m, 430m, 385s cm^{-1} (KBr)

22b: $\tilde{\nu}$ = 3080m, 3010w, 2980m, 2930m, 2900m, 2880m, 1635m, 1460w, 1420m, 1400m, 1380s, 1350w, 1300w, 1260m, 1200s, 1175s, 1100m, 1050m, 1020s, 990m, 915s, 840m, 815m, 790s, 650s, 615s, 600s, 590s, 475w, 390s cm^{-1} (KBr)

23a: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 2970m, 2930w, 2870w, 1585w, 1510w, 1470m, 1450sh, 1380s, 1290w, 1260s, 1190m, 1170s, 1090b, 1010s, 920m, 910m, 800vs, 740w, 670vs, 635vs, 585w, 525m, 470w cm^{-1} (KBr)

23b: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 3000w, 2960w, 2930w, 1580w, 1465m, 1430m, 1380m, 1305m, 1260m, 1240w, 1180m, 1160m, 1140m, 1060m, 800m, 770s, 755s, 690s, 660vs, 620vs, 580m, 560w, 520sh, 500s, 480m, 445m, 435m, 400w cm^{-1} (KBr)

24a: $\tilde{\nu}$ = 3050w, 2970m, 2930w, 2860w, 1585w, 1510w, 1460m, 1440sh, 1410w, 1380s, 1345w, 1290w, 1260s, 1190w,

1170m, 1150m, 1090b, 1015m, 930m, 905m, 870w, 790vs, 740m, 720m, 680s, 655s, 615m, 600m, 585s, 575s, 520m, 505w, 430m, 370s cm^{-1} (KBr)

24b: $\tilde{\nu}$ = 3080w, 2970m, 2930m, 2870w, 1585w, 1510w, 1460m, 1380m, 1350m, 1290w, 1260m, 1190m, 1170s, 1155m, 1130w, 1095w, 1080w, 1060w, 1035sh, 1020s, 1010s, 930s, 905s, 880w, 840w, 785m, 760s, 720w, 685m, 660m, 605vs, 590vs, 525m, 500m, 455w, 430m, 370m cm^{-1} (KBr)

25a: $\tilde{\nu}$ = 3050m, 2970s, 2930sh, 2860m, 1585m, 1560w, 1460s, 1440sh, 1375s, 1340m, 1290m, 1260m, 1230m, 1190s, 1170vs, 1125w, 1095m, 1065m, 1010vs, 915s, 875sh, 790s, 760s, 745s, 735m, 685m, 670m, 650s, 585vs, 570vs, 550w, 525m, 510w, 490sh, 440m, 390sh, 375s cm^{-1} (KBr)

25b: $\tilde{\nu}$ = 3060w, 2970m, 2930w, 2830w, 1585w, 1505w, 1460sh, 1450sh, 1435m, 1380s, 1345w, 1290w, 1260m, 1190m, 1170m, 1150m, 1125w, 1090m, 1075w, 1060w, 1015s, 930w, 905s, 835w, 800m, 785m, 760s, 680s, 660s, 610m, 595s, 575s, 530m, 505s, 445m, 395w, 375s cm^{-1} (KBr)

Herrn Prof. Dr. G. Hägele und Herrn Dr. W. Peters sowie Herrn Behm danke ich für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, ebenso Herrn Engelhardt für die Berechnung einiger Spektren.

Für Aufnahme und Interpretation der Massenspektren sei hiermit den Herren Dr. H. Keck und R. Bürgel gedankt.

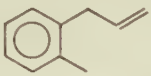
Frau Beate Rau, Frau Almut Gatzka und Herrn Dietmar Frunzke bin ich für ihre engagierte und zuverlässige Hilfe bei präparativen und analytischen Arbeiten dankbar.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herrn Dr. K. Diemert, der durch seine ständige Diskussionsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn A. Greiner und seinem Team gebührt mein Dank für das Entgegenkommen bei Planung und Anfertigung von Glasapparaturen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen:

All : $-CH_2CH=CH_2$

2-AllPh : 

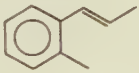
DBP : 1,3-Dibrom-2,3-Dihydrobenzo[b]phosphol

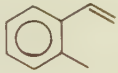
Et : $-C_2H_5$

Me : $-CH_3$

NOR : Bicyclo[2,2,1]heptadien-2,5

Ph : $-C_6H_5$

2-ProPh : 

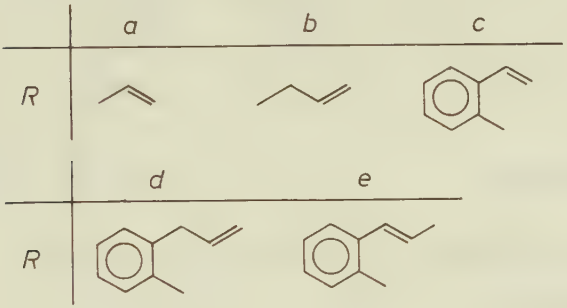
Sty : 

THF : Tetrahydrofuran

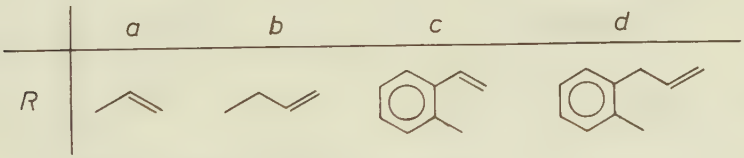
Vi : $-CH=CH_2$

Formelbilder und Kennziffern der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen:

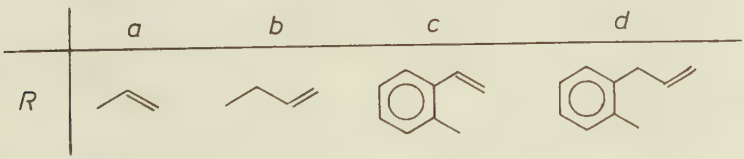
1 : $RP(NEt_2)_2$



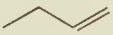
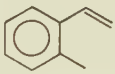
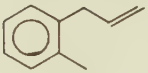
2 : R_2PNEt_2

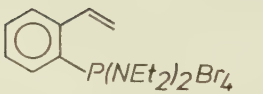


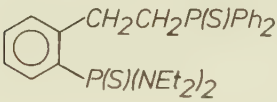
3 : $RP(S)(NEt_2)_2$

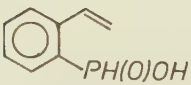


4 : $RP(O)(NEt_2)_2$

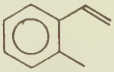
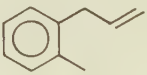
	a	b	c	d
R				

5 : 

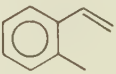
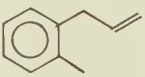
6 : 

7 : 

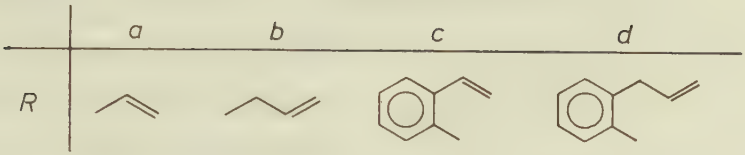
8 : $RPCl_2$

	a	b	c	d
R				

9 : R_2PCl

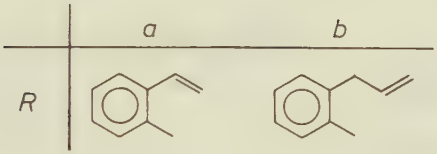
	a	b	c	d
R				

10 : $RPBr_2$

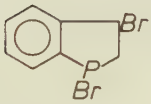


11 : R_2PBr

12 : RPH_2



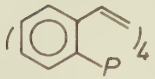
13 :



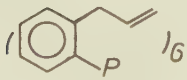
Cyclophosphane $(RP)_n$

14 :

15 :



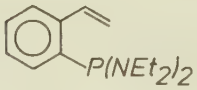
16 :

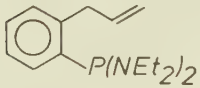


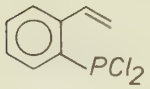
17 : $LCr(CO)_5$

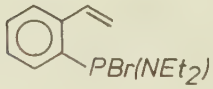
L =

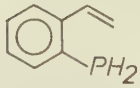
a $CH_2=CHCH_2P(NEt_2)_2$

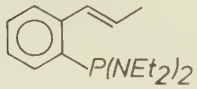
b 

c 

d 

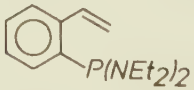
e 

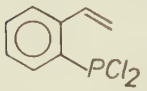
f 

g 

18 : $LW(CO)_5$

L =

a 

b 

Komplexe $M(CO)_4L_2$

19 . $[CH_2=CHCH_2P(NEt_2)_2]_2Cr(CO)_4$

20a: $[(CH_2=CH)_2PNEt_2]_2Cr(CO)_4$

20b: $[(CH_2=CHCH_2)_2PNEt_2]_2Cr(CO)_4$

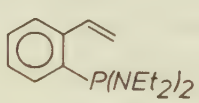
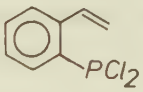
21 : $[CH_2=CHCH_2P(NEt_2)_2]_2Mo(CO)_4$

22a: $[(CH_2=CH)_2PNEt_2]_2Mo(CO)_4$

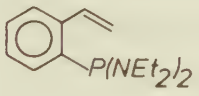
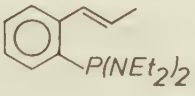
22b: $[(CH_2=CHCH_2)_2PNEt_2]_2Mo(CO)_4$

Chelatkomplexe $M(CO)_4L$

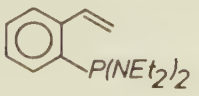
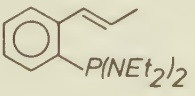
23 : $Cr(CO)_4L$

	a	b
L		

24 : $Mo(CO)_4L$

	a	b
L		

25 : $W(CO)_4L$

	a	b
L		

Lebenslauf

21. Februar 1957	geboren in Rheydt als Tochter des technischen Angestellten Karl Kottwitz und seiner Frau Thekla, geb. Beckers
1963 - 1966	Volksschulbesuch in Korschenbroich
1966 - 1975	Besuch des Neusprachlichen Gymnasiums der Marienschule Mönchengladbach Abschluß : Allgemeine Hochschulreife
seit Oktober 1975	Chemiestudium an der Universität Düsseldorf
Februar 1978	Diplom - Chemiker - Vorprüfung
Juli 1980	Diplom - Chemiker - Hauptprüfung
April 1981	nach Anfertigung der Diplomarbeit Aushändigung des Diploms
Oktober 1979 - April 1981	Anstellung als stud. Hilfskraft im Institut für Anorg. Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf
seit Mai 1981	wissenschaftliche Angestellte im selben Institut und Anfertigung dieser Dissertation

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606